ÜBER DIE HINSBERGSYNTHESE NEUER THIOPHENE, BENZOTHIATROPILIDENE UND BENZOTROPONE

von

HANS-MANFRED WOLKENSTÖRFER

aus Nürnberg

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41536528_0028

Über die Hinsbergsynthese neuer Thiophene, Benzothiatropilidene und Benzotropone

Der naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich - Alexander - Universität
Erlangen - Nürnberg

zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von

Hans-Manfred Wolkenstörfer
aus Nürnberg

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Als Dissertation genehmigt
von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 28. November 1962
Dekan: Universitätsprofessor Dr. H. Volz
Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. H. Fießelmann
Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. G. Hesse

Meinen lieben Eltern in Dankbarkeit zugeeignet

Meinem verehrten Lehrer,
Herrn Prof. Dr. H. Fießelmann,

danke ich herzlich für die Anregung zu dieser Arbeit und für die wertvolle Unterstützung bei ihrer Durchführung .

Inhaltsverzeichnis

Seite

Zusammenfassung 1

Theoretischer Teil

Einleitung 2

I. 2,7-substituierte 4,5-Benzothiatropilidene

1) Umsetzung von o-Phthaldialdehyd mit Thioglykolsäuredinitril 3

Dicyanonaphthalin 4

Naphthocyaninfarbstoff 5

UV-Spektrum des Naphthocyaninfarbstoffes 6

2) Umsetzung von o-Phthaldialdehyd mit Carbomethoxymethylcyanmethylsulfid 7

2-Cyano-3-carbomethoxynaphthalin 7

3) Carbäthoxy-cyanmethylsulfid 8

4) Umsetzung von Carbäthoxymethylcyanmethylsulfid mit o-Phthaldialdehyd 8

5) Thioglykolsäure-n-propylester 9

6) Carbopropoxymethyl-cyanmethylsulfid 10

7) Umsetzung von Carbopropoxymethyl-cyanmethylsulfid mit o-Phthaldialdehyd 10

2-Cyano-3-Carbopropoxy-naphthalin 11

8) Thioglykolsäure-n-butylester 11

9) Carbobutoxymethyl-cyanmethylsulfid 11

Tabelle I: Übersicht über die erhaltenen Benzothiatropilidene 13

Tabelle II: Versuchte Umsetzungen 13

Tabelle III: Übersicht über die aus den 2,7-substituierten 4,5-Benzothiatropilidenen dargestellten Naphthalinverbindungen 15

Seite

10) IR-Spektren der Benzothiatropiliden-derivate 15

Tabelle IV: Zuordnungstabelle der wichtigsten Banden der IR-Spektren 17

11) Diskussion über den Reaktionsmechanismus, über die Beständigkeit und über die aromatischen Eigenschaften 21

Tabelle V: Abhängigkeit der Beständigkeit des Thiatropilidensystems von den Substituenten in 2 und 7-Stellung 26

II. 2,7-substituierte Benzotropone

1) 2,7-Bis-[carbomethoxymethylmercapto]-4,5-benzotropon 27

2) 2,7-Bis-[carboxymethylmercapto]-4,5-benzotropon 28

3) 1,3-Bis-[carbäthoxymethylmercapto]-aceton 29

4) 2,7-Bis-[carbäthoxymethylmercapto]-4,5-benzotropon 29

5) 1.3-Bis-[carbopropoxymethylmercapto]-aceton 30

6) 2,7-Bis-[carbopropoxymethylmercapto]-4,5-benzotropon 30

IR-Spektrum des 4,5-Benzotropon 31

7) IR-Spektren des 2,7-Bis-[carbomethoxymethyl-mercapto]-4,5-benzotropon 32

Tabelle VI : Zuordnung der wichtigsten Banden 33

8) Erklärung des Reaktionsmechanismus 34

Tabelle VII: Übersicht der dargestellten Benzotropone 35

III. Über die Umsetzung von Phenacylmercaptan mit Chloracetonitril und daraus hergestellten Thiophenverbindungen

1) Phenacylcyanomethylsulfid 35

2) Umsetzung mit Benzil 36

2a 2-Cyano-3,4-diphenyl-5-benzothiophen 36

2b 3,4-Diphenyl-2-benzoylthiophen 37

3) Umsetzung mit Diacetyl 37

3a 2-Benzoyl-3,4-Dimethylthiophen 38

3b Bromierung mit N-Bromsuccinimid in CCl_4 38

Seite

4) Umsetzung mit Oxalsäuredi-n-butylester 40

4a 3,4-Dimethoxy-2-cyano-5-benzoylthiophen 40

Tabelle VIII: Übersicht über die direkt und indirekt aus Phenacyl-cyanomethylsulfid dargestellten Thiophenverbindungen 42

IV. Thioäther, die keine Hinsberg'sche Ringschlußreaktion eingehen

1) Phenacylacetonylsulfid 43

2) Carbomethoxymethylmercapto-acetaldehyd-diäthylacetal 44

Experimenteller Teil

I. Hinweise zur Darstellung von Ausgangsstoffen

1) o-Phthaldialdehyd

2) Thiodiglykolsäuredinitril

3) o-Dibenzoylbenzol 45

II. Darstellung der im theoretischen Teil besprochenen Verbindungen.

1) 2,7-Dicyano-4,5-benzothiatropiliden (I) 46

2) 2,3-Dicyano-naphthalin (II) 47

3) 2-Cyano-7-carbomethoxy-4,5-benzothiatropiliden (III) 47

4) 2-Cyano-3-carbomethoxy-naphthalin (IV) 48

5) Carbäthoxymethyl-cyanmethylsulfid (V) 49

6) 2-Cyano-7-carbäthoxy-4,5-benzothiatropiliden (VI) 50

7) 2-Cyano-3-carbäthoxy-naphthalin (VII) 51

8) Carbopropoxymethyl-cyanmethylsulfid (VIII) 51

9) 2-Cyano-7-carbo-n-propoxy-4,5-benzothiatropiliden (IX) 52

10) 2-Cyano-3-carbo-n-propoxy-naphthalin (X) 53

11) Carbo-n-butoxymethyl-cyanmethylsulfid (XI) 54

12) 2,7-Bis-[carbomethoxymethylmercapto]-4,5-benzotropon (XII) 54

Seite

13) 2,7-Bis-[carboxymethylmercapto]-4,5-benzotropon (XIII) 55

14) 1,3-Bis-[carbäthoxymethylmercapto]-aceton (XIV) 56

15) 2,7-Bis-[carbäthoxymethylmercapto]-4,5-benzotropon (XV) 57

16) 1,3-Bis-[carbo-n-propoxymethylmercapto]-aceton (XVI) 57

17) 2,7-Bis-[carbo-n-propoxymethylmercapto]-4,5-benzotropon (XVII) 58

18) Phenacylcyanomethylsulfid (XVIII) 59

19) 2,4-Dinitrophenylhydrazon von XVIII (XIX) 60

20) 2-Carbamido-3,4-diphenyl-5-benzoyl-thiophen (XX) 61

21) 2-Cyano-3,4-diphenyl-5-benzoylthiophen (XXI) 61

22) 3,4-Diphenyl-5-benzoylthiophen (XXII) 62

23) 2-Carbamido-3,4-dimethyl-5-benzoylthiophen (XXIII) 63

24) 3,4-Dimethyl-5-benzoylthiophen (XXIV) 64

25) Bromierungsprodukt aus 3,4-Dimethyl-5-benzoylthiophen (XXV) 64

26) 2-Cyano-3,4-dihydroxy-5-benzoylthiophen (XXVI) 65

27) 2-Cyano-3,4-dimethoxy-5-benzoylthiophen (XXVII) 66

28) 2-Cyano-3,4-dimethyl-5-benzoylthiophen (XXVIII) 67

29) Phenacyl-acetonylsulfid (XXIX) 68

30) 2,4-Dinitrophenylhydrazon von XXIX (XXX) 69

31) Carbomethoxymethylmercapto-acetaldehyd-diäthylacetal (XXXI) 69

32) 2,4-Dinitrophenylhydrazon von XXXI (XXXII) 70

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschreibt zuerst die Darstellung eines substituierten Siebenringsystems (Benzothiatropilidenring) mit Schwefel als Heteroatom und die daraus durch Schwefelabspaltung erhaltenen unbekannten substituierten Naphthalinderivate.

Im zweiten Teil wird über die Synthese von Benzotroponen berichtet und im dritten Teil die Darstellung einiger neuer Thiophenderivate behandelt.

All diesen Synthesen liegt die Hinsberg'sche Ringschlußreaktion zugrunde. Man geht von einer Dicarbonylkomponente (Dialdehyd oder Diketon) aus und setzt mit einem Thioäther um, der zwei stark aktivierte Methylengruppen enthält. Als Kondensationsmittel erweisen sich Alkalien, wie Natrium- oder Kaliumalkoholat, als die besten.

Die Struktur und die Eigenschaften dieser Verbindungen wurden untersucht.

Im letzten Teil werden noch einige neue Thioäther angeführt, die keine Hinsberg-Reaktion eingehen.

Theoretischer Teil

Einleitung

Die unter dem Namen "Hinsberg'sche Thiophensynthesen"[1] in die Literatur eingegangenen Methoden, lieferten für diese Arbeit die notwendigen Grundlagen. Ergänzt wurden sie durch die, in unserem Institut von H. Fießelmann und E. Rose [2], H. Fießelmann und S. Kroll [3] und H. Fießelmann und H. Schädler [4] angefertigten Arbeiten, die mit den verschiedenartigsten Schwefelkomponenten und α , ß - Dicarbonylverbindungen entsprechend substituierte Thiophenderivate darstellten.

In neuerer Zeit wurden diese Methoden nun mit gutem Erfolg, so z.B. von L.F. Fieser und M.M. Pechet [5], von G.P. Scott und Mitarb.[6] und ganz besonders von K. Dimroth und Mitarb.[7] zum Aufbau neuer, höherer Ringsysteme herangezogen.

Im Rahmen dieser Arbeit hatten wir uns die Aufgabe gestellt, die aus den verschiedenartigsten Thioäthern und o-Phthaldialdehyd erhaltenen höheren Ringsysteme auf ihren aromatischen bzw. pseudoaromatischen Charakter zu untersuchen, mit einigen neuen Thioäthern die entsprechenden Thiophenderivate darzustellen und noch fehlende Abstufungen in dieser Verbindungsklasse zu klären.

Die Versuchsergebnisse werden in dem folgenden theoretischen Teil im einzelnen erörtert. Die Diskussionen der Reaktionsmechanismen bei den Benzothiatropiliden- , als auch bei den Benzotroponsystemen bringen wir an entsprechender Stelle. Eine Übersicht der wichtigsten Ergebnisse erfolgt in Tabellenform.

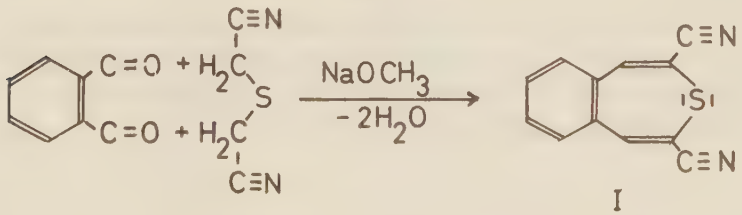
K. Dimroth und Mitarb.[7] wurden durch theoretische Betrachtungen, die E. Hückel [8] schon vor 20 Jahren über aromatische bzw. pseudoaromatische Eigenschaften von Ringsystemen angestellt hatte, auf den Gedanken gebracht, ungesättigte hetero-

cyclische Siebenringe darzustellen und zu untersuchen. Sie synthetisierten derartige Siebenringsysteme sowohl mit Stickstoff und Sauerstoff als auch mit Schwefel als Heteroatom. Als Dicarbonylkomponente wurde von ihnen immer o-Phthaldialdehyd verwendet. Kondensationsmittel waren Natriummethylat-, äthylat- und tertiär Kaliumbutylatlösung. Sie stellten jeweils nur die Diester und daraus die Dicarbonsäuren der betreffenden Ringsysteme dar.

I 2,7-substituierte 4,5-Benzothiatropilidene

1. Umsetzung von o-Phthaldialdehyd mit Thiodiglykolsäuredinitril (I)

Das Dinitril, das nach der Methode von Nils van Zweigbergk [9] dargestellt wurde, setzt sich in methanolischer Lösung mit 2n-Natriummethylatlösung als Kondensationsmittel zum 2,7-Dicyano-4,5-benzothiatropiliden (I) um. Das Reaktionsprodukt wird dabei allerdings nur in einer Ausbeute von 3 % erhalten. Aus Methanol - Tetrahydrofuran umkristallisiert, erhält man gelbe Nadeln, die bei 247 - 48 ° C schmelzen. Dieser Schmelzpunkt ist nicht der wahre Festpunkt der Substanz, da der Schwefel aus I schon bei 190 - 210 ° C herausgespalten wird.*



I

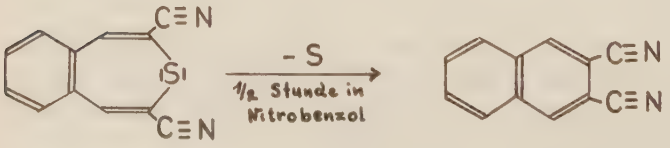
Schon hier sei darauf hingewiesen, daß, wie auch an dem nachfolgenden Beispiel zu ersehen ist, im Gegensatz zur Thiophenreihe keine Verseifung einer Nitrilgruppe zum Säureamid eintritt [4].

*s. Seite 27

Diese Beobachtung widerspricht auch der von K. Dimroth und Mitarb.[7] gemachten Feststellung, die bei der Darstellung des 2,7-Carbomethoxymethyl-4,5-benzothiatropilidens mit Natriummethylatlösung in absolutem Methanol jedesmal Verseifung der Estergruppen zu den Carbonsäuregruppen beobachten konnten. Sie verwendeten allerdings einen 4 - 6 fachen Überschuß an Methylatlösung, worauf wahrscheinlich die Verseifung der Estergruppen zurückzuführen ist. In einem von uns durchgeführten Versuch mit 1/5 der von ihnen verwendeten Methylatlösung in absolutem Methanol bei tiefer Temperatur (-15 -25°C) tritt bei gleicher Ausbeute keine Verseifung der Estergruppen ein.

Der Versuch, die Ausbeute an I mit Natriumamid in absolutem Äther bzw. Benzol als Kondensationsmittel zu steigern, schlägt fehl. Bei diesem Verfahren erhält man eine schwarzbraune Lösung, aus der sich kein Endprodukt mehr isolieren läßt. Auch der Umsatz mit tertiär Kaliumbutylatlösung, das von K. Dimroth und Mitarb.[7] als sehr geeignetes Kondensationsmittel angegeben wird, läßt die Ausbeute nicht ansteigen. Es hat sich bei den Versuchen allgemein herausgestellt, daß jeweils das Kondensationsmittel das geeignetste ist, das mit dem Alkylrest der Estergruppe des Thioäthers übereinstimmt, wie auch aus nachfolgenden Versuchen noch zu ersehen ist.

Beim Kochen von I in Nitrobenzol spaltet sich das Schwefelatom heraus und man erhält das schon von R.P. Linstead und E.F. Bradbroock [10] auf einem anderen Wege dargestellte 2,3 Dicyanonaphthalin (II) in einer Ausbeute von 74 %.

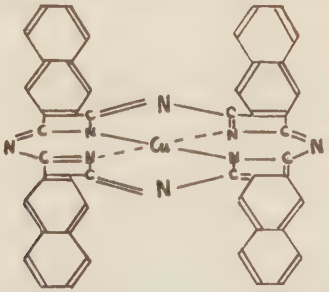


II

Aus Methanol-Benzol (3:1) umkristallisiert, erhält man II in Form fast farbloser Nadeln vom Schmelzpunkt 261 - 264 °C, die sich auch sublimieren lassen. Von den beiden vorgenannten Autoren wurde diese Verbindung aus 2,3-Naphthalimid in der Dampfphase durch Überleiten über ThO_2 bei 490 °C in einem Ammoniakstrom dargestellt. Aus Methanol umkristallisiert erhielten sie farblose Nadeln, die, obwohl die Verbrennungswerte stimmten*, nur einen Schmelzpunkt von 251 ° C besaßen.

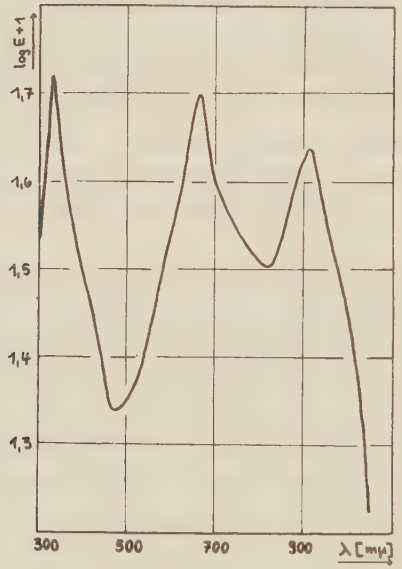
Auch über die Ausbeute machten sie keine Angabe, während bei einer Reihe anderer, von ihnen dargestellter Dicyano-naphthalinprodukte, überall Ausbeuteergebnisse vorhanden waren.

Das Dinitril II liefert mit Kupfer-I-chlorid beim Erhitzen auf 200 °C im abgeschlossenen Röhrchen einen blauschwarzen Farbstoff, der in Dimethylformamid mit tiefdunkelgrüner Farbe, in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit tiefdunkelblauer und in heißer konzentrierter Schwefelsäure mit blaugrüner Farbe löslich ist. Wir haben ihn durch mehrmaliges Ausfällen aus konzentrierter kalter Schwefelsäure mit Eiswasser in Form eines tiefblaugrünen Farbstoffes erhalten. Nach R.P. Linstaed und E.F. Bradbroock besitzt er folgende Zusammensetzung:



* Berechnet für 2,3-Dicyanonaphthalin:
C 80,88 H 3,40 N 15,72
Gefunden: C 80,7 H 3,6 N 15,8

In konzentrierter Schwefelsäure zeigt er folgendes UV-Spektrum:



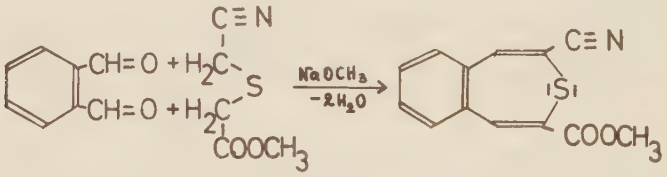
Wie man sieht, besitzt der Farbstoff drei Maximas. Im ultravioletten Bereich bei 330 μ , im sichtbaren Bereich bei 660 μ und im ultraroten Spektralbereich bei 910 μ

Das Maximum bei 330 μ ist dabei den Naphthalinkernen zuzuordnen, denn nach H. Mohler [11] besitzt der Naphthalingrundkörper ein Maximum bei 311 μ . Aus dem Maximum bei 660 μ dagegen resultiert die blaugrüne Farbe des Naphthocyanins. Sie ist die Komplementärfarbe der bei 660 μ absorbierenden roten Spektralfarbe, auf die nach H. Mohler [11] das Gebiet 605-750 μ zutrifft.

2. Umsetzung von o-Phthaldialdehyd mit Carbomethoxymethylcyanmethylsulfid (III)

Der Thioäther [4] setzt sich schon bei Zimmertemperatur mit

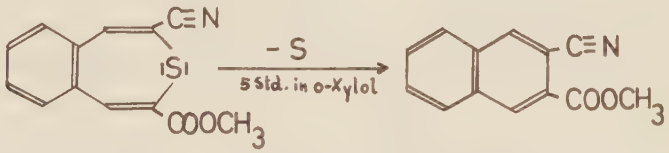
o-Phthaldialdehyd und 2n-Natriummethylatlösung, mit einer Ausbeute von 21,7 % zum 2-Carbomethoxy-7-cyano-4,5-benzothiatropiliden (III) um. Wir konnten bei dieser Reaktion feststellen, daß die Bildung des Ringschlußproduktes leichter ablief als beim entsprechenden Dicyanothiatropilidenderivat II und daß z.B. 2n-tertiär Kaliumbutylatlösung die Ausbeute senkt.



III

III liefert aus Methanol, umkristallisiert, gelbe Nadeln, die bei 113,5 - 114,5 °C schmelzen.

Durch Verseifung mit konzentrierter Schwefelsäure gelangt man zu der schon von G.P. Scott u. Mitarb.[6] und K. Dimroth und Mitarb.[7] dargestellten Dicarbonsäure. Beim 5-stündigen Rückflussen in o-Xylol wird aus dem Thiatropilidenderivat III der Schwefel herausgespalten und wir können so das 2-Cyano-3-carbomethoxynaphthalin (IV) gewinnen.

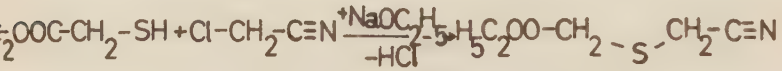


III IV

IV kann unter den angegebenen Bedingungen in einer Ausbeute von 56,2 % erhalten werden, es fällt aus Methanol in Form langer, rechteckiger Blättchen vom Schmelzpunkt 137 - 137,5 °C an.

3. Carbäthoxymethyl - cyanmethylsulfid (V)

Zur Darstellung von (V) wird Thioglykolsäureäthylester mit Chloracetonitril und der berechneten Menge Natriumäthylatlösung umgesetzt.

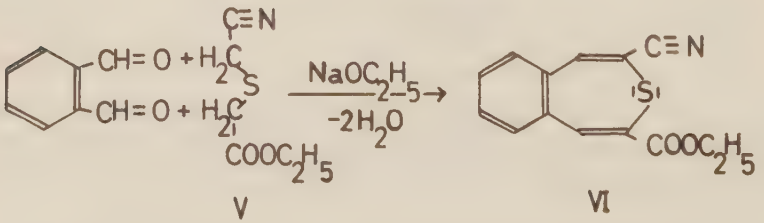


V

Das aus der Reaktionslösung nach Ausziehen mit Methylenchlorid durch Destillation zu erhaltende Sulfid V ist in reinem Zustand ein farbloses, unangenehm riechendes Öl vom Siedpunkt 84 ° C/0,1 - 0,5 mm.

4. Umsetzung von Carbäthoxymethyl - cyanmethylsulfid mit o-Phthaldialdehyd (VI)

Unter fast den gleichen Reaktionsbedingungen wie beim Methylester, nur daß hier als Kondensationsmittel 2n-Natriumäthylatlösung und als Lösungsmittel Äthanol verwendet wird, fällt schon nach kurzer Zeit ein dicker flockiger Niederschlag aus der Reaktionslösung aus. Das 2-Carbäthoxy-7-cyano-4,5-benzothiatropiliden (VI) bildet sich dabei in einer Ausbeute von 20,8 %.

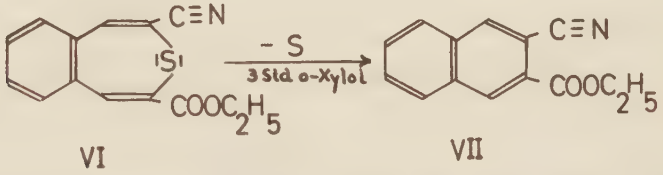


V VI

Die reine Verbindung kann durch Umkristallisieren aus Äthanol - Wasser (2:1) in gelben Rechtecken vom Festpunkt 98,5 - 99,5 ° C erhalten werden.

Beim Verseifen mit konz. Schwefelsäure entsteht auch hier die Dicarbonsäure.

Durch 3-stündiges Rückflussen in o-Xylol wird auch vom Thiatropilidenderivat VI der Schwefel herausgespalten und das Endprodukt ist das 2-Cyano-3-carbäthoxynaphthalin (VII)

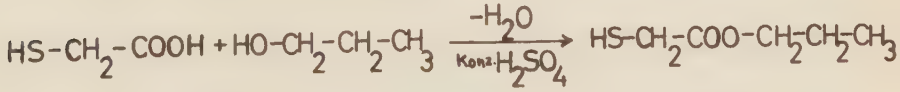


VI VII

Es fällt in einer Ausbeute von 45,7 % an und stellt rein, aus Methanol - Wasser (1:1) umkristallisiert, farblose, rechtekkige Blättchen vom Schmelzpunkt 92 - 93 °C dar.

5. Thioglykolsäure-n-propylester

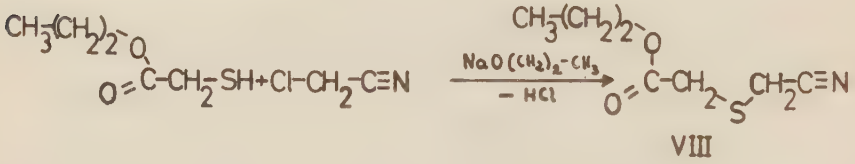
Dieser Ester kann in ziemlich glatter Reaktion aus wasserfreier Thioglykolsäure [12] und absolutem n-Propanol und konzentrierter Schwefelsäure durch 5-stündiges Rückflussen in einer Ausbeute von 45,5 % erhalten werden.



Die reine Verbindung ist ein farbloses, lichtbrechendes, fruchtartig riechendes Öl vom Siedepunkt 65,5 °C/12 mm .

6. Carbopropoxymethyl-cyanmethylsulfid (VIII)

Thioglykolsäure-n-propylester und Chloracetonitril werden unter Erwärmen mit der berechneten Menge Natriumpropylatlösung zur Reaktion gebracht. In einer Ausbeute von 57,1 % resultiert daraus der Thioäther VIII.

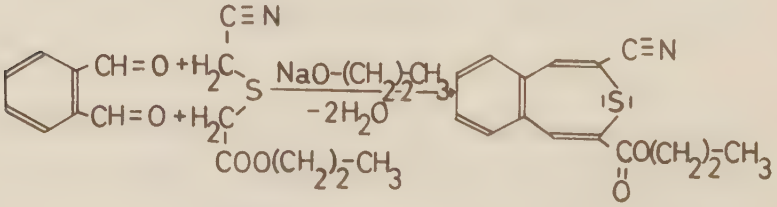


VIII

Er geht bei 0,4 - 0,45 mm bei 98 - 98,5 °C als farblose, geruchlose, ölige Flüssigkeit über.

7. Umsetzung von Carbopropoxymethyl-cyanmethylsulfid mit o-Phthaldialdehyd (IX)

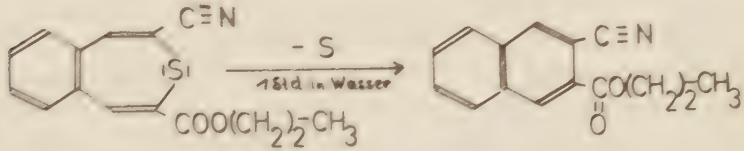
Die Reaktion wird in n-Propanol und mit 2n-Natriumpropylatlösung als Kondensationsmittel ausgeführt. Während bei 2. und 4. das Kondensationsprodukt schon nach Zugabe der ersten Tropfen Alkoholatlösung ausfällt, muß man hier auf - 25 °C abkühlen, ehe der Niederschlag sich abzuscheiden beginnt. Außerdem ist er stark mit alkalischen Bestandteilen verunreinigt.



VIII IX

Das mit Salzsäure und Wasser gut gereinigte und getrocknete Endprodukt ergibt eine Ausbeute von 16,6 %. Das Thiatropilidenderivat IX fällt rein, aus Methanol umkristallisiert, in Form blaßgelber Nadeln vom Festpunkt 93,5 - 94,5 °C an.

Als Verseifungsprodukt mit konz. Schwefelsäure resultiert auch hier die 2,7-Dicarbonsäure. Die Schwefelaufspaltung führt man in Wasser durch einstündiges Erhitzen aus. Es bilden sich 2 Schichten, wovon die Ölige angesäuert wird, die dann beim Abkühlen erstarrt. Das zweimal aus Methanol und einmal aus Methanol - Wasser (1:1) umkristallisierte Reaktionsprodukt X bildet farblose, rechteckige Blättchen, die bei 101 - 103 °C schmelzen.

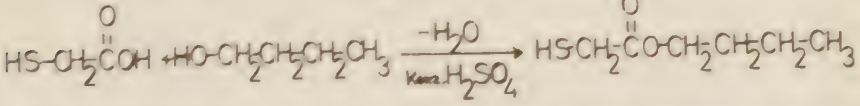


IX X

Die Ausbeute beträgt: 68 %

8. Thioglykolsäure-n-butylester

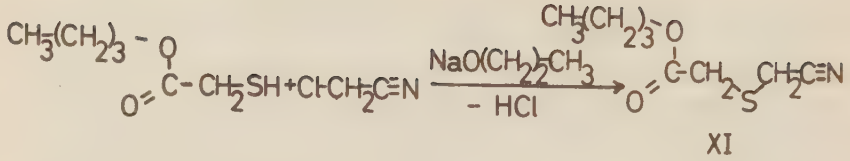
Dieser Ester wird, wie unter 5. angegeben, dargestellt. Der aus der Reaktionslösung ausgeschüttelte und gereinigte Ester siedet konstant bei 83 °C / 13 mm



Er stellt eine farblose, lichtbrechende Flüssigkeit mit leicht fruchtartigem Geruch dar, die in einer Ausbeute von 47,3 % anfällt.

9. Carbobutoxymethyl - cyanmethylsulfid (XI)

Aus dem Thioglykolsäure-n-butylester erhält man ohne Schwierigkeiten durch Umsatz mit Chloracetonitril und Natrium-n-butylatlösung als Kondensationsmittel das Carbobutoxymethyl-cyanmethylsulfid XI in einer Ausbeute von 56,5 %.



XI

Das reine Endprodukt ist ein farbloses, geruchloses Öl vom Siedepunkt 102 - 103° C / 0,15 - 0,2 mm.

Wir versuchten nun auch Verbindung XI mit o-Phthaldialdehyd zum Benzothiatropiliden-system ringzuschließen. Der Erfolg blieb aber, trotz Variierung der Reaktionsbedingungen, versagt. So verwendeten wir statt 2n-Natrium-n-butylatlösung als Kondensationsmittel wasserfreies Natriummethylat in absolutem Äther, Natriumamid in absolutem Äther und Benzol und tertiäre 2n-Kaliumbutylatlösung. Auch das Lösungsmittel wurde variiert. So setzten wir z.B. wasserhaltiges n-Butanol, wasserfreies n-Butanol und Äther ein.

Aber auch als wir daran gingen, andere symmetrische und asymmetrische Thioäther als Reaktionspartner für o-Phthaldialdehyd einzusetzen, die sich durchwegs, mit einer Ausnahme (gesperrt gedruckt), in glatter Reaktion zum Thiophensystem ringschließen ließen, blieb der erwartete Erfolg aus. Es wurden von uns verwendet: Diphenacylsulfid [2], Diacetonylsulfid [2], Acetonylphenacylsulfid, Carbomethoxymethylacetonylsulfid [3], Carbomethoxymethyl - phenacylsulfid [2] und Phenacylcyanomethylsulfid. Eine Erklärung für diese negativen Reaktionen zu geben, wird in dem Kapitel über den Reaktionsmechanismus unter Berücksichtigung elektronentheoretischer Erkenntnisse und gestützt auf die vorliegenden Versuchsergebnisse versucht.

Tabelle I: Übersicht über die erhaltenen Benzothiatropilidene

Umsetzungen		Kondensations- und Lösungsmittel		Aus - beute	Kristallform Festpunkt
von	mit				
o-Phthaldialdehyd	Thiodiglykolsäuredinitril	a) $NaOCH_3$/Methanol b) tert.Kaliumbutylat/Methanol c) $NaNH_2$/Äther/Benzol	R' = -C ≡ N R" = -C ≡ N 2,7-Dicyano-4,5-benzothiatropiliden	a) 3 % b) 3 % c) -	gelbe Nadeln 247 - 48 °C
o-Phthaldialdehyd	Carbomethoxymethylcyanomethylsulfid	a) $NaOCH_3$/Methanol b) tert.Kaliumbutylat/Methanol	R' = -C ≡ N R" = $-COOCH_3$ 2 Carbomethoxy-7-cyano-4,5-benzothiatropiliden	a) 21,7 % b) 15 %	gelbe Nadeln 113,5 - 114,5 °C
o-Phthaldialdehyd	Carbäthoxymethylcyanomethylsulfid	a) $NaOC_2H_5$/Äthanol	R' = -C ≡ N R" = $-COOC_2H_5$	20,8%	gelbe Rechtecke 98,5 - 99,5 °C
o-Phthaldialdehyd	Carbopropoxymethylcyanomethylsulfid	a) $NaO-(CH_2)_2-CH_3$/n-Propanol	R' = -C ≡ N R" = $-COO(CH_2)_2CH_3$	16,6%	blaßgelbe Nadeln 93,5 - 94,5 °C

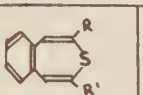
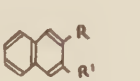
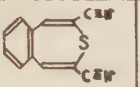
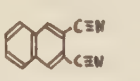
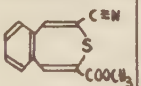
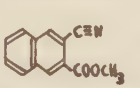
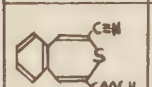
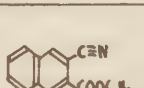
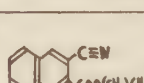
Tabelle II: Versuchte Umsetzungen

Umsetzungen		Kondensations- und Lösungsmittel
von	mit	
o-Phthaldialdehyd	Carbobutoxymethylcyanomethylsulfid	a) $NaO-(CH_2)_3-CH_3$ / n-Butanol b) $NaOCH_3$(fest) Äther c) $NaNH_2$/Äther/Benzol d) tert.Kaliumbutylat/n-Butanol

Fortsetzung von Tabelle II

Umsetzungen		Kondensations- und Lösungsmittel
von	mit	
o-Phthal-dialdehyd	Diphenacyl-sulfid	a) $NaOCH_3$/Methanol b) tert. Kaliumbutylat / n-Butanol
o-Phthal-dialdehyd	Diacetonyl-sulfid	a) $NaOCH_3$/Methanol b) $NaNH_2$/Äther
o-Phthal-dialdehyd	Acetonyl-phenacyl-sulfid	a) $NaOCH_3$ /Methanol
o-Phthal-dialdehyd	Carbomethoxymethyl-acetonylsulfid	a) $NaOCH_3$ /Methanol
o-Phthal-dialdehyd	Carbomethoxymethyl-phenacylsulfid	a) $NaOCH_3$ /Methanol b) $NaOCH_3$ tr./Äther c) tert. Kaliumbutylat/Methanol d)Natriumacetat (wasserfrei)/Methanol
o-Phthal-dialdehyd	Phenacyl-cyanomethyl-sulfid	a) $NaOOC-CH_3$ (wasserfrei)/Methanol b) $NaOCH_3$-Methanol c) $NaOCH_3$(fest)/Äther tr.

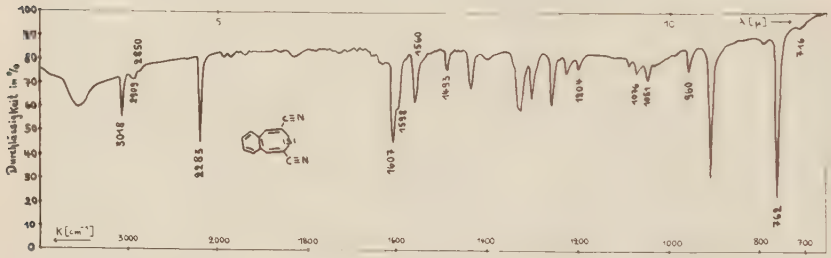
Tabelle III: Übersicht über die aus den 2,7-substituierten 4,5-Benzothiatropilidenen dargestellten Naphthalinverbindungen.

	Reaktionszeit Lösungsmittel		Ausbeute	Kristallform Festpunkt
	1/2 Std. Nitrobenzol		73,6 %	farblose Nadeln 261 - 264 ° C
	5 Std. o-Xylol		56,2 %	lange, rechteckige Blättchen 137 - 137,5 ° C
	3 Std. o-Xylol		45,7 %	farblose, rechteckige Blättchen 92 - 93 ° C
	1 Std. Wasser		68 %	farblose, rechteckige Blättchen 101 - 103 ° C

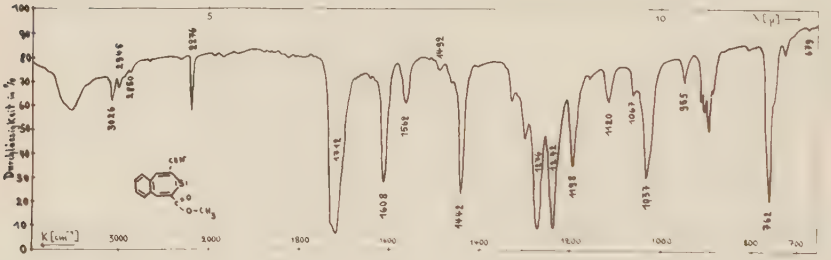
10. IR-Spektren der Benzothiatropilidenderivate

Nachdem außer folgenden drei Benzothiatropilidenverbindungen, nämlich dem 2,7-Dicarboxy-4,5-benzothiatropiliden [6], dem 2,7-Dicarbomethoxy-4,5-benzothiatropiliden und dem 2,7-Dicarbäthoxy-4,5-benzothiatropiliden [7] noch keine weiteren Derivate dieses Ringsystems bekannt waren, wurden von allen von uns dargestellten Benzothiatropilidenderivaten Infrarot-Spektren angefertigt, um zusätzliche Aussagen über ihren aromatischen bzw. pseudoaromatischen Charakter machen zu können.

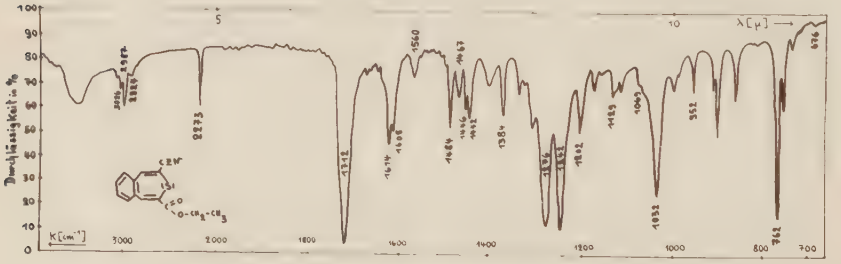
a) IR-Spektrum des 2,7-Dicyano-4,5-benzothiatropiliden



b) IR-Spektrum des 2-Cyano-7-carbomethoxy 4,5-benzothia-tropiliden



c) IR-Spektrum des 2-Cyano-7-carbäthoxy 4,5-benzothia-tropiliden



d) IR-Spektrum des 2-Cyano-7-carbopropoxy-4,5-benzothiatropiliden

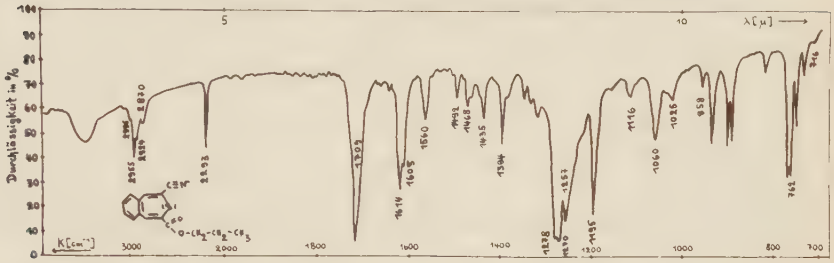
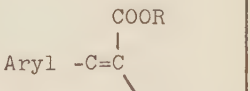


Tabelle IV:

In nachfolgender Zuordnungstabelle werden die wichtigsten Banden der 4 IR-Spektren angeführt.

Bande (Wellenzahl) a) b) c) d) x)	rel. Intensität	Zuordnung
3018 a) 3026 b) 3026 c) --- d)	6,7 5,8 5,0 ---	aromatische CH-Valenzschwingungen
--- a) 2945, 2850 b) 2987, 2924 c) 2955, 2870, 2924 d)	--- 4,9; 4,0 6,1; 4,2 9,1; 7,9; 6,9	aliphatische CH-Valenzschwingungen
2283 a) 2276 b) 2273 c) 2293 d)	8,5 6,4 5,9 8,5	-C ≡ N Bande
--- a) 1712 b) 1712 c) 1709 d)	--- 14,1 14,4 14,2	

x) s. andere Seite

Fortsetzung v. Tabelle IV:

Bande (Wellenzahl) a) b) c) d) x)		rel. Intensität	Zuordnung
1607, 1598	a)	8,4; 6,3	aromatische C=C-Valenz-schwingungen
1608, --	b)	10,9 --	
1614, 1605	c)	8,2; 7,3	
1614, 1605	d)	11,0; 9,5	
1560	a)	5,9	Konjugation zum Ring
1562	b)	5,9	
1560	c)	4,1	
1560	d)	6,7	
1493	a)	3,8	aromatische -C = C-Valenz-schwingung
1492	b)	3,8	
1495	c)	3,3	
1492	d)	5,3	
--- --- ---	a)	---	-CH_2-und -CH_3-Deformations-schwingungen
--- 1442 ---	b)	11,5	
1467 1446 1442 1384	c)	5,3;6,6;6,0 ;6,4	
1468 1435 1394	d)	6,0; 6,7; 8,2	
--- --- ---	a)	---	C-O-Valenz-schwingungen von Estern
1276 --- 1242	b)	13,6 --- 13,5	
1276 --- 1242	c)	13,2 --- 13,3	
1278 1270 1257	d)	13,9;14,1;12,9	
1201	a)	3,8	Aryl o-Di-substitution
1198	b)	9,7	
1202	c)	7,5	
1195	d)	12,5	
---	a)	---	C-O-Valenz-schwingungen von Estern
1120	b)	5,7	
1129	c)	5,1	
1116	d)	5,3	

x) s. andere Seite

Fortsetzung v. Tabelle IV:

Bande (Wellenzahl) a) b) c) d) x)	rel. Intensität	Zuordnung
1076 1051 960 762 a)	4,1;4,6;4,0;11,7	
1067 1037 955 762 b)	5,2;10,4;4,4;11,7	Aryl o-Di-
1069 1032 952 762 c)	4,4;11,2;4,9;12,7	substitution
1060 1025 958 762 d)	7,8;5,4;4,6;10,1	
716 a)	1,2	
679 b)	0,9	C-S-Valenz-
676 c)	0,6	schwingung
716 d)	1,8	

x)
a) sind die Wellenzahlen der Banden des 2,7-Dicyano-4,5-benzothiatropiliden
b) die des 2-Cyano-7-carbomethoxy-4,5-benzothiatropiliden
c) die des 2-Cyano-7-carbäthoxy-4,5-benzothiatropiliden
d) die des 2-Cyano-7-carbopropoxy-4,5-benzothiatropiliden

Aus der Tabelle IV kann man erkennen, daß die untersuchten Ringsysteme untereinander in den wichtigsten Banden gute Übereinstimmung besitzen. Auffallend ist, daß die Estergruppe ihre Lage bei 1709 bis 1712 K hat. Thiolester haben ihre charakteristische Bande nahe 1675 K und die anderen Ester über 1715 K. O.D. Shreve, M.R. Heether, H.B. Knight und D. Swern [13] haben aber nun festgestellt, daß elektronegative Gruppen eine Verschiebung nach höheren Wellenzahlen bedingen. In unserem Falle ist in allen Verbindungen als stark elektronegative Gruppe die Nitrilgruppe enthalten, womit sich die Verschiebung nach oben angegebenen Wellenzahlen erklären läßt.

Aufgrund der Lage der Banden bei 1598 bis 1614 K sowie der bei 1492 - 1495 K und der CH-Valenzschwingungen im Bereich 3018 - 3026 K läßt sich sehr sicher sagen, daß alle 4 Benzothiatropiliden-Ringsysteme „aromatischen" Charakter besitzen. Bei einer

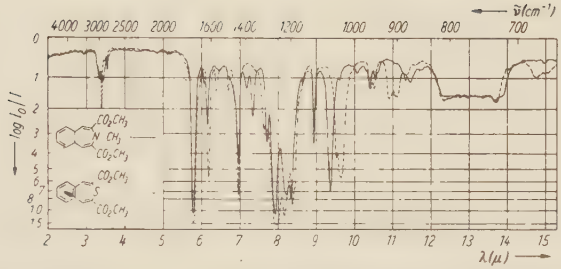
gewöhnlichen -C=C-Bindung d.h. bei einem nichtaromatischen System liegt nämlich die eine Bande bei 1640 K also noch oberhalb der 1600 K-Phenylbande. Die zweite von der Resonanzaufspaltung zweier nichtaromatischer Doppelbindungen herrührende -C=C-Bande liegt ebenfalls bei einer merklich höheren Frequenz als die Aromatenbande bei 1500 K.

Als besonders charakteristische Bande, die sowohl bei unseren 4 IR-Aufnahmen, als auch bei dem Vergleichsspektrum von K. Dimroth fast an der gleichen Stelle und mit etwa derselben Intensität auftritt, ist die Bande bei 1560 - 1565 K anzusehen. Sie kann man als Erkennungszeichen der Konjugation mit dem Ring betrachten. Nach L.J. Bellamy [14] stellt sie eine echte Aromatenbande dar, die aber immer nur schwach und daher schwer zu erkennen ist, es sei denn, daß sie durch äußere Konjugation verstärkt ist, wodurch sie eine leicht erkennbare Bande mittlerer Stärke wird.

Die merklichen Verschiebungen der aliphatischen CH-Valenzschwingungen ($-CH_3$, $-CH_2-$) in unseren IR-Spektren sind nach Bellamy durch die Bindung der aliphatischen Reste an eine Carbonylgruppe bedingt.

Sehr schlecht zu finden ist auch die C-S-Valenzschwingung, da deren relative Bandenintensität außerordentlich gering ist. Sie würde bei uns in das Gebiet 676 - 716 K fallen, das mit dem von M. Hauptschein, CH.S. Stokes und V. Grosse [15] angegebenen Bereich übereinstimmen würde. Diese Autoren berichten auch, daß bei Zunahme des Schwefelgehaltes im Molekül die Intensität dieser Banden ansteigt und diese nach höheren Wellenlängen verschoben werden. Ihre Aussage können wir voll und ganz bei den von uns dargestellten Benzotroponringen bestätigen.

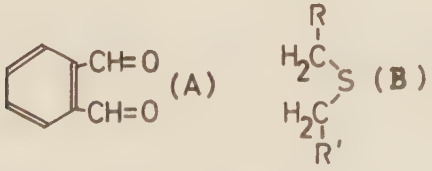
Ein Vergleich unserer IR-Spektren mit dem von K. Dimroth angefertigten des 2,4-Dicarbomethoxy-4,5-benzothiatropiliden in CCl_4 zeigt, wie aus folgendem Bild ersehen werden kann, in den wichtigsten Banden ebenfalls gute Übereinstimmung.



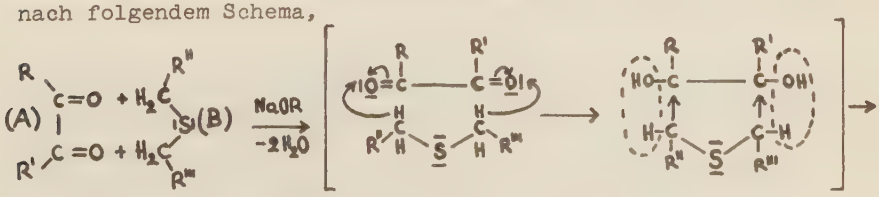
Abbild. 2. IR-Spektren. —— 4.5-Benzo-*N*-methyl-azatropiliden-dicarbonsäure-(2.7)-dimethylester, ---------- 4.5-Benzo-thiatropiliden-dicarbonsäure-(2.7)-dimethylester; in Tetrachlorkohlenstoff

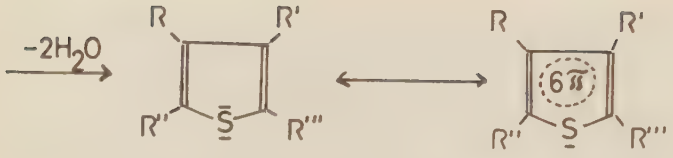
11. Diskussion über den Reaktionsmechanismus, über die Beständigkeit und über die aromatischen Eigenschaften

Es ist sehr klar zu erkennen, daß auch der Reaktionsablauf dieser Benzothiatropilidensynthesen, genau wie bei den Thiophensynthesen zur Voraussetzung hat, daß bei der jeweiligen Umsetzung zwei verschiedene Reaktionspartner, nämlich o-Phthaldialdehyd (A) als Dicarbonylkomponente und ein ganz allgemein definierter Thioäther der Konfiguration (B) vorliegen.

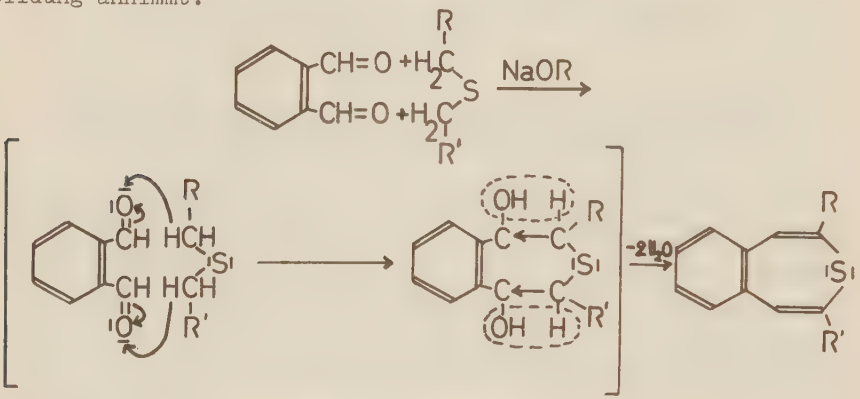


War im Falle des Thiophensystems die Ringbildung allein schon dadurch begünstigt, daß als Endprodukt ein 6 π -Elektronensystem von besonders niedrigem Energieniveau entsteht und zwar nach folgendem Schema,





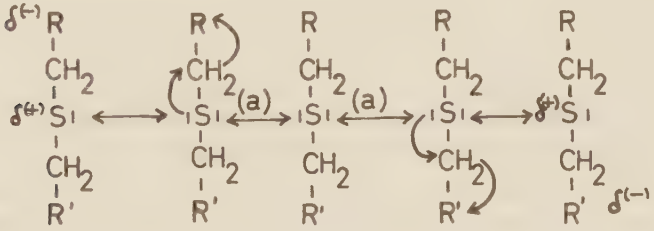
so ist dies beim Benzothiatropilidensystem nicht mehr der Fall, wenn man den gleichen Reaktionsablauf wie bei der Thiophenringbildung annimmt.



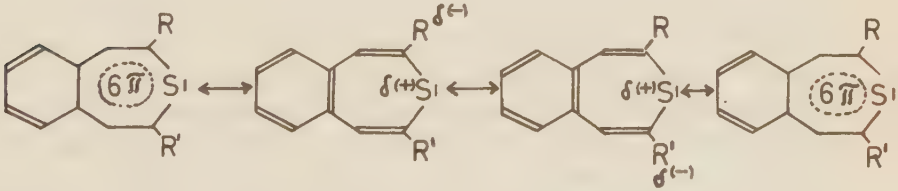
In diesem Falle entsteht nämlich ein 8 π -Elektronensystem. Solche Ringgebilde sind meistens schwer zugänglich und sehr unbeständig, denn nach der Regel von E. Hückel [8] haben nur Ringsysteme große Beständigkeit und aromatische Eigenschaften, die $4n + 2$ π -Elektronen besitzen. ($n = 0,1,2,3,4...$) Die strenge Gültigkeit dieser Regel wurde bis jetzt nur für monocyclische ($n = 1$) Ringsysteme bewiesen. Bei bi - und speziell bei höher cyclischen Körpern können auch Ausnahmefälle eintreten, für die man entweder keine Erklärung hat, oder andere stichhaltige Gründe besitzt.

Als weitere Erschwerung für die Bildung des Benzothiatropilidenringes kommt noch hinzu, daß dieser eine gewisse Spannung besitzt [7] und damit ein weit höheres Energieniveau aufweist, als der Thiophenring. Darauf ist auch die leichte Umwandlung in das resonanzstabilisierte Naphthalinsystem zurückzuführen.

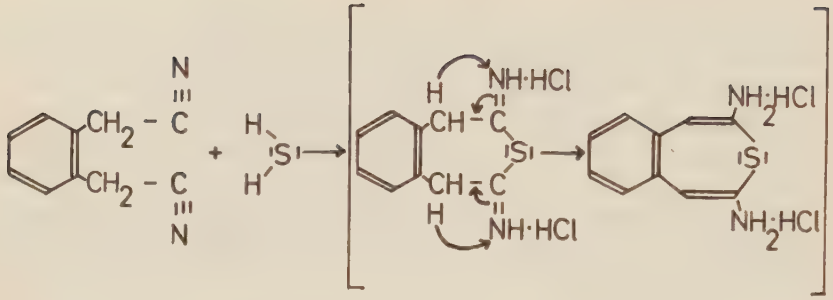
Aus den Ergebnissen von G.P. Scott, der als erster dieses Ringsystem darstellte, und denen von K. Dimroth, sowie unseren eigenen Versuchen, kann ganz klar gesagt werden, daß die Bildung des Benzothiatropilidenringes nur dann wirklich abläuft, wenn einmal eine sehr reaktionsfähige Dicarbonylkomponente vorhanden ist, zum anderen - CH_2 - Gruppen aktivierende und elektronensaugende, funktionelle Gruppen am Thioäther (B), so daß neben dem A- und F-Effekt [16] auch noch folgender Effekt (a) eintritt:



Im Ringschlußprodukt entsteht dann folgender Resonanzzustand (b), auf den die Regel von E. Hückel anzuwenden ist.



Der Versuch, o-Xylilendinitril in methanolischer Lösung oder in Schwefelkohlenstoff durch Einleiten von Schwefelwasserstoff und trockenem Salzsäuregas, oder auch durch Einleiten von Schwefelwasserstoff allein, zu den entsprechenden Diaminohydrochloriden oder Diaminoverbindungen des Thiatropilidensystems ringzuschließen, blieb ohne Erfolg.



In diesem Falle würde nämlich genau der umgekehrte Effekt von (a) eintreten und ein Resonanzzustand entstehen, der sich sehr weit von der Forderung E. Hückel's entfernt und somit eine Bildung des Ringschlußproduktes fast ausgeschlossen ist. Diese Erkenntnis stimmt mit unserem Versuchsergebnis überein.

Daß aber auch der Aufrichtungseffekt der Dicarbonylkomponente eine wesentliche Rolle beim Ringschluß spielt, konnten wir durch folgende Versuche beweisen. Wir stellten nämlich fest, daß sich o-Dibenzoylbenzol weder mit Thiodiglycolsäuredinitril, noch mit den Carbalkoxymethylcyanomethylsulfidverbindungen, trotz Variierung der Reaktionsbedingungen, zu den entsprechenden Benzothiatropilidenen ringschließen ließ. Die Verbindung ist mit dem Acenaphthenchinon vergleichbar, das ebenfalls nur noch geringe Aufrichtungstendenz besitzt und mit Carbalkoxymethylcyanomethylsulfidverbindungen nicht mehr reagiert.

Aufgrund dieser Erkenntnisse läßt sich nun auch sagen, daß bei den anderen eingesetzten symmetrischen und asymmetrischen Thioäthern irgendeiner dieser vorgenannten Effekte weniger stark ausgeprägt ist und damit die zum Ringschluß notwendigen Resonanzverhältnisse nicht erreicht werden. Auch der äußere Zwang der Temperatursteigerung bringt hierbei nicht den gewünschten Erfolg. Dies ist aber wegen der Temperaturempfindlichkeit des Benzothiatropilidenringsystems fast zu erwarten.

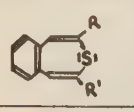
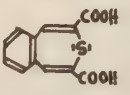
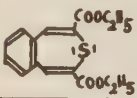
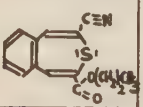
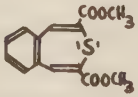
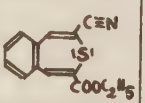
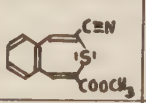
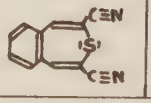
Genauso müßte man nun annehmen, daß die Bildung des Benzothiatropilidenringes umso leichter vor sich geht, je stärker elektronensaugend die Substituenten sind. Daß dem nicht so ist, zeigt die 2,7-Dicyano-4,5-benzothiatropilidenverbindung. Sie entsteht nur mit einer Ausbeute von 3 %, während die asymmetrisch substituierten Verbindungen (R = -C ≡ N; R' = -COOR'') wesentlich höhere Ausbeuten erbringen (15 - 22 %). Allerdings ist auch hier mit Zunahme der aliphatischen Kettenlänge in der Estergruppe eine Ausbeuteabnahme zu verzeichnen. Diese ist jedoch auf eine Verminderung der $-CH_2$ - Gruppenaktivität durch die benachbarte Äthyl- und Propylestergruppe zurückzuführen. Obwohl also die Nitrilgruppen die mit am stärksten elektronensaugend und aktivierenden Substituenten sind, ergibt sich nur diese geringe Ausbeute. Der Grund ist zunächst nicht leicht einzusehen. Betrachtet man jedoch den Effekt (a), so wird der Elektronenabzug in die Richtung forciert, wo der am stärksten elektronensaugende Substituent sitzt. Sind nun zwei gleichartige, stark elektronensaugende Gruppen, eben die beiden Nitrilgruppen, vorhanden, so kommt es nicht zur Ausbildung einer der beiden Grenzstrukturen (I und II), sondern zu einer Verschmierung der beiden, worauf wahrscheinlich, trotz des starken A- und F-Effektes, der Ausbeuteverlust zurückzuführen ist.

Spielen bei der Ringschlußbildung die beiden vorher genannten Effekte (A u. F) zusammen mit dem Effekt (a) eine gleichbedeutend wichtige Rolle, so ist, wie wir aus unseren Versuchsergebnissen entnehmen können, für die Beständigkeit und damit für den aromatischen Charakter des Thiatropilidenringsystemes mehr der Effekt (a) und der damit verbundene Resonanzzustand (b) verantwortlich.

Aus nachfolgender Tabelle ist unter Miteinbeziehung der von G.P. Scott und K. Dimroth dargestellten Verbindungen aus dem Schmelzpunkt die Zunahme der Beständigkeit zu ersehen. Dieser stellt mit zwei Ausnahmen (s.Tabelle) den Punkt dar, bei dem

das Thiatropilidensystem unter Schwefelabspaltung in das resonanzstabile Naphthalinsystem übergeht, je stärker elektronensaugend die funktionellen Gruppen werden.

Tabelle V: Abhängigkeit der Beständigkeit des Thiatropilidensystems von den Substituenten in 2 und 7-Stellung

	Substituent in 2 u. 7-Stellung	Aussage über die elektronensaugenden Eigenschaften der Substituenten	Festpunkt
	R = -COOH R'= -COOH	sehr gering	185-195 °C x)
	R = $-COOC_2H_5$ R'= $-COOC_2H_5$	mittel	75 - 77 °C
	R = -C ≡ N R'= $-COO(CH_2)_2CH_3$	sehr stark schwach	93,5-94,5 °C
	R = $-COOCH_3$ R'= $-COOCH_3$	mittel	95 - 97 °C
	R = -C ≡ N R'= $-COOC_2H_5$	sehr stark mittel	98,5-99,5 °C
	R = - C ≡ N R'= $-COOCH_3$	sehr stark mittel	113,5-114,5 °C
	R = -C ≡ N R'= -C ≡ N	sehr stark	247 - 248 °C xx)

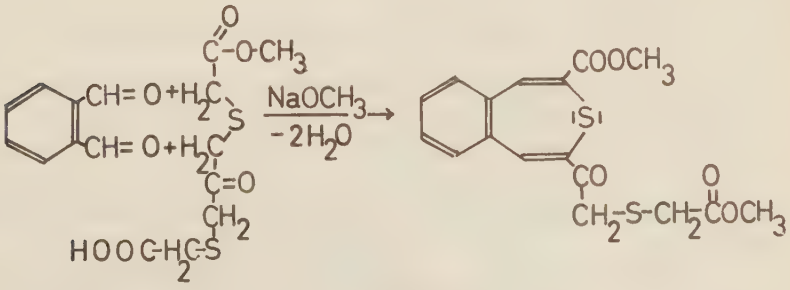
x) Die Dicarbonsäure fällt aus dieser Reihe heraus, da sie sich direkt nicht aus o-Phthaldialdehyd und Thiodiglykolsäure darstellen läßt, sondern nur durch Umsetzung von o-Phthaldialdehyd mit dem Thiodiglykolsäuredimethylester und durch Verseifung des daraus entstandenen Diesters. In getrocknetem Zustande ist sie mehrere Tage unzersetzt haltbar, in Lösung nur einige Stunden. Bei 185° beginnt sie sich zu zersetzen und geht unter Schwefelabspaltung in die 2,3 Naphthalindicarbonsäure über.

xx) Das Dinitril spaltet zwischen 190 - 210 °C seinen Schwefel ab. Die Farbe schlägt dabei von gelb nach weiß um. Der beobachtete Schmelzpunkt von 247 - 248 °C dürfte darauf zurückzuführen sein, daß das durch S-Abspaltung entstandene Dinitril durch den S eine Schmelzpunktdepression erleidet.

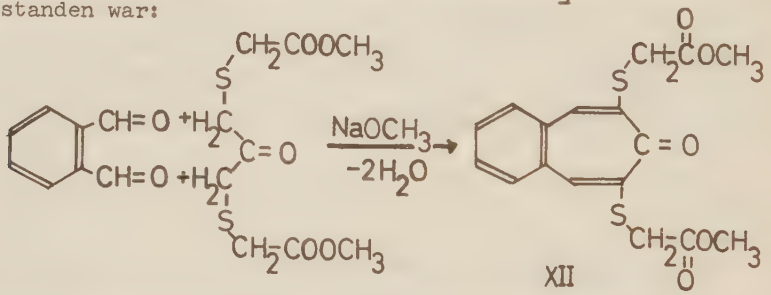
II 2,7 - substituierte Benzotropone

1. 2,7-Bis-[carbomethoxymethylmercapto]-4,5-benzotropon(XII)

Bei dem Versuch, 1,3-Bis-[carbomethoxymethylmercapto]-aceton mit zwei Molekülen o-Phthaldialdehyd und 2n-Natriummethylatlösung als Kondensationsmittel zum Benzothiatropilidensystem ringzuschließen, konnten wir aus den Verbrennungswerten ersehen, daß nur ein Molekül des Aldehyd reagiert hatte. Wir nahmen zunächst an, daß folgende Verbindung entstanden war:



Versuche mit Benzil oder Diacetyl , die im vermuteten Reaktionsprodukt a) noch vorhandenen aktivierten Methylengruppen umzusetzen und zum Thiophensystem ringzuschließen, blieben erfolglos. Aufgrund dieser Tatsache, sowie durch das Ausbleiben einer positiven 2,4-Dinitro-phenylhydrazinreaktion und ganz besonders durch das Ausbleiben irgendwelcher Zersetzungstendenzen beim Schmelzen der Verbindung, kamen wir zu der Ansicht, daß nicht mit dem Schwefelatom zum Ring geschlossen worden war, sondern mit der Ketogruppe, und somit ein Benzotroponderivat, nämlich das 2,7-Bis-[(carbomethoxymethylmercapto)]-4,5-benzotropon entstanden war:



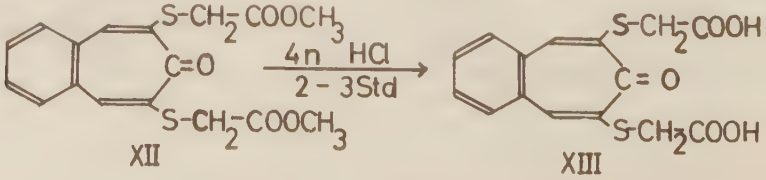
XII

Daß dies der Fall sein mußte, wird durch weitere Untersuchungsreaktionen, Vergleiche, sowie durch Anfertigung eines IR-Spektrums zu beweisen versucht.

Die Verbindung entsteht in einer Ausbeute von 65,8 % und stellt in reinem Zustande aus Tetrahydrofuran - Methanol (1:1 1/2) umkristallisiert, blaßgrüne Nadeln vom Festpunkt 170 - 171 ° C dar.

2. 2,7-Bis-[carboxy-methylmercapto]-4,5-benzotropon (XIII)

Durch 2 - 3 stündiges Rückflussen von XII in 4n-Salzsäure tritt Verseifung der Estergruppen ein und beim Abkühlen fällt ein hellgelbes Produkt in einer Ausbeute von 64,2 % an:



XII XIII

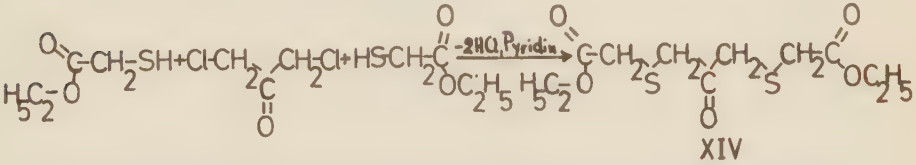
Aus Ameisensäure - Wasser (1:1) umkristallisiert, erhält man die reine Dicarbonsäure XIII in Form hellgelber Nadeln vom Festpunkt 185 - 188 ° C.

Allein die Tatsache, daß XIII einen 2 - 3 stündigen Rückflußvorgang ohne irgendwelche Zersetzungserscheinungen (Schwefelabspaltung beim Benzothiatropilidensystem) überstanden hat, ist ein Kriterium für unsere Ringschlußhypothese.

Als weiteres Argument kommt noch hinzu, daß die entstandene Säure (sie löst sich in Bicarbonat, Sodawasser und Lauge und fällt beim Ansäuern wieder aus), sowohl in festem Zustand als auch in Lösung (im Gegensatz zur Dicarbonsäure des Benzothiatropilidensystems), vollkommen beständig ist.

3. 1,3-Bis-[carbäthoxymethylmercapto]-aceton (XIV)

Diese Verbindung erhält man in glatter Reaktion aus einem Mol Dichloraceton und 2 Mol Thioglykolsäureäthylester mit Pyridin als Kondensationsmittel

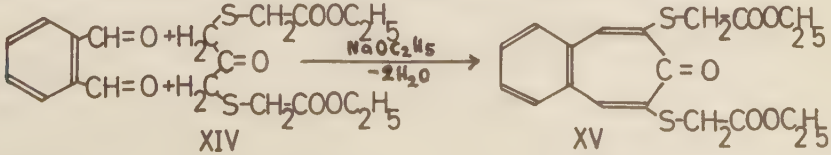


XIV

Das aus der Ätherphase gewonnene Öl stellt in reinem Zustande eine blaßgelbe, fast geruchlose Flüssigkeit vom Siedepunkt 161 - 163 ° C/ 0,04 mm dar und fällt in einer Ausbeute von 65,5 % an.

4. 2,7-Bis-[carbäthoxymethylmercapto]-4,5-benzotropon (XV)

Bei der Umsetzung von XIV mit o-Phthaldialdehyd in Äthanol und Natriumäthylat als Kondensationsmittel erhält man in 56,4 %iger Ausbeute das 2,7-Bis-[carbäthoxymethylmercapto]-4,5-benzotropon.



XIV XV

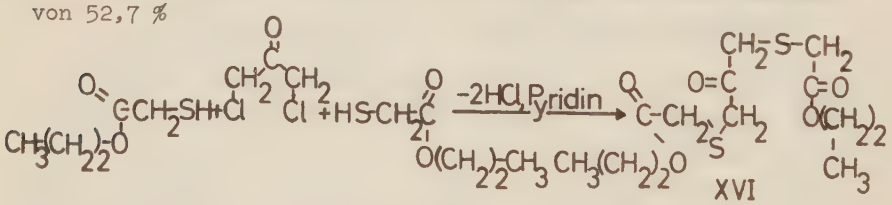
Aus Äthanol - Tetrahydrofuran (1 1/2 : 1) umkristallisiert, fällt die reine Verbindung in Form gelbgrüner Nadeln vom Festpunkt 118,5 - 119,5 °C an.

Bei allen von uns durchgeführten Troponringschlußreaktionen konnten wir feststellen, daß die Ausbeute des Endproduktes sich fast um das Doppelte erhöhen läßt, wenn man statt einem Mol zwei Mol o-Phthaldialdehyd einsetzt.

XV läßt sich beim Erhitzen mit 4n-Salzsäure noch leichter in die Dicarbonsäure XIII überführen. Auch an ihr sind keinerlei Zersetzungserscheinungen zu beobachten.

5. 1,3-Bis-[carbopropoxymethylmercapto]-aceton (XVI)

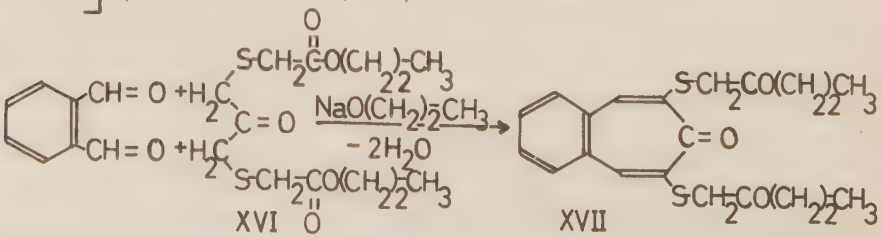
Analog nach 3. erhält man diese Verbindung in einer Ausbeute von 52,7 %



Das reine Produkt ist ein blaßgelbes, widerlich riechendes Öl vom Siedepunkt 175 - 177 °C / 0,1 mm.

6. 2,7-Bis-[carbopropoxymethylmercapto]-4,5-benzotropon (XVII)

Produkt XVI ergibt mit o-Phthaldialdehyd in n-Propanol als Lösungsmittel und 2n-Natriumpropylatlösung als Kondensationsmittel in 76,9 %iger Ausbeute das 2,7-Bis-[carbopropoxymethylmercapto]-4,5-benzotropon (XVII)



Das sehr zersetzliche Produkt (s.exp. Teil) wird am besten aus Methanol - Wasser (3:1) umkristallisiert. Die reine Verbindung stellt gelbe Nadeln das, die bei 100 - 105 ° C schmelzen. Sie werden schom beim Stehen in kalter 4n-Salzsäure, noch leichter durch kurzes Aufkochen in 4n-Salzsäure, zur Dicarbonsäure XIII verseift.

Durch einen Vergleich mit dem IR-Spektrum des vermuteten Grundkörpers, dem 4,5-Benzotropon, lassen sich weitere Aussagen treffen.

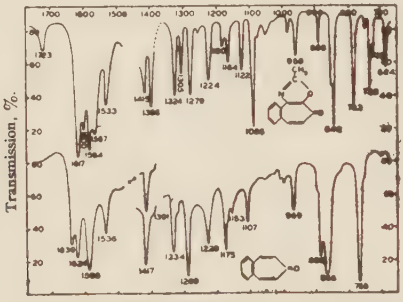


Fig. 3.—Infrared spectra of VIII and 7H-cyclo-hepta-benzene-7-one.

Dieses Spektrum ist aus J.Am.chem.Soc. Band 74, (1952), 4937 entnommen.

Zunächst einmal kann man sagen, daß die wichtigsten Banden der beiden Spektren sowohl in ihrer Anordnung und Form als auch in ihrer rel. Intensität gut miteinander übereinstimmen. Beim 2,7-Bis-[carbomethoxymethylmercapto]-4,5-benzotropon ist allerdings bei den meisten Banden eine deutliche Verschiebung nach längeren Wellen zu erkennen, und zwar um durchschnittlich 10 - 30 K,

die aber aufgrund der Substituenten durchaus zu erwarten ist.

Von den charakteristischen Banden der Carbonylgruppe im Grundkörper, die bei 1639, 1334, 1289 und 1228 K liegen, fehlen bei unserem substituierten Produkt zwar die 1639, die 1334 und die 1289 K-Banden. Die erste Bande jedoch wird vermutlich in die, durch die Estergruppen dargestellte Bande bei 1725 K eingegangen sein, da das substituierte Produkt des Grundkörpers im Vergleichsspektrum die Carbonylbande, wenn auch nur mittelstark, bei 1723 K zeigt. Die beiden anderen Banden sind in der breiten 1275 K-Bande von unserem Derivat des Grundkörpers enthalten. Die 1231 K-Bande des 1,3-Bis-[carbomethoxymethylmercapto]-4,5-benzotropon ist dann der Carbonylgruppe zuzuordnen und die 1136 K-Bande den Estergruppen.

Der größte rel. Intensitätsunterschied tritt im Bereich 1020 - 985 K auf. Während im Grundkörper die 1015 und 995 K-Banden sehr schwach sind, treten sie in unserem Derivat als ausgesprochen starke Banden bei 1005 und 987 K auf.

7. IR-Spektrum des 2,7-Bis-[carbomethoxymethylmercapto]-4,5-benzotropon

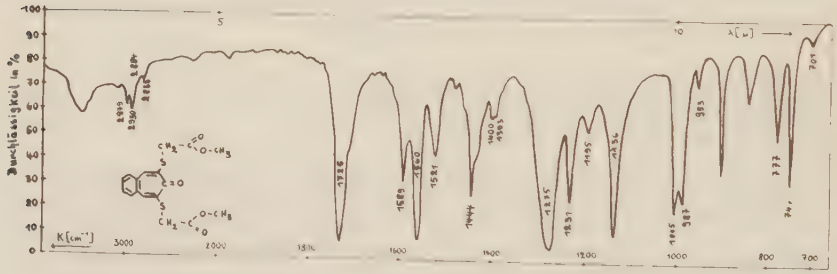


Tabelle VI: Zuordnung der wichtigsten Banden

Bande (Wellenzahl)	rel. Intensität	Zuordnung
2979 2930 2884 2835	5,9 6,1 4,5 4,2	CH_3- und $-CH_2$-Valenzschwingungen
1725	14,1	7-Ringketone, Arylester
1589 1521	10,3 8,7	aromatische C=C-Valenzschwingungen
1560	13,9	Konjugation zum aromatischen Ring
1444 1400 1393	11,2 6,3 6,2	CH_3- und $-CH_2$-Deformationsschwingungen
1275 1136	14,4 13,5	Ester C-O-Valenzschwingung
1195 953 777, 747	7,1 4,2 7,6 10,4	Aryl o-Disubstitution
701	1,5	C-S-Valenzschwingung

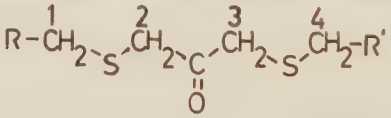
Die 768 K-Bande im Grundkörper wird im 1,3-Bis-[carbomethoxymethylmercapto]-4,5-benzotropon in 2 Banden (777 und 747 K) aufgespalten. Aber auch in diesem Punkte stimmt unser Derivat des Grundkörpers mit dem substituierten Grundkörper im Vergleichsspektrum überein, wo die 768 K-Bande ebenfalls in 2 Banden (782 und 732 K) zerlegt wird. Allerdings ist das rel. Intensitätsverhältnis dieser Bande gerade umgekehrt.

Trotz dieser Unterschiede kann man aber sagen, daß das von uns dargestellte Produkt ein Benzotroponderivat sein muß. Dafür sprechen auch noch folgende Untersuchungen: Alle von uns hergestellten Benzotroponderivate geben keine Reaktion mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin, geben aber eine positive Baeyer'sche Probe im essigsauren Medium mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung. Das gleiche Verhalten fanden J. Thiele und J. Schneider[17] und J. Thiele und E. Weitz [18] bei ihren Benzotroponderivaten.

Der Versuch, die beiden Schwefelatome mit Raney-Nickel durch Erhitzen in Methanol abzuspalten und dadurch zum Grundkörper zu gelangen, blieb erfolglos.

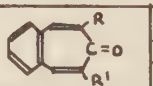
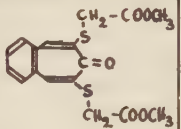
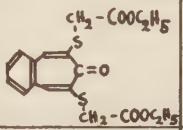
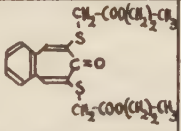
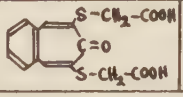
8. Erklärung des Reaktionsmechanismus

In den umgesetzten Thioäthern der allgemeinen Form



sind alle vier Methylengruppen aktiviert. Obwohl man nun eigentlich annehmen müßte, daß die durch die Substituenten R und R', die in unserem Falle Estergruppen sind, flankierten Methylengruppen (1 und 4) die am stärksten aktiviertesten sind, werden beim Ringschluß die Gruppen 2 und 3 bevorzugt. Man kann sich das nur so erklären, daß das Benzotroponsystem ein wesentlich niedrigeres Energieniveau besitzt, als das erhoffte Benzothiatropilidensystem.

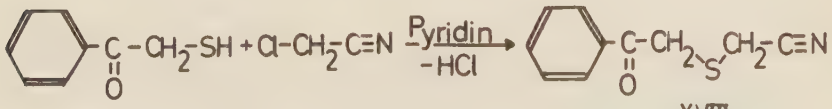
9. Tabelle VII: Übersicht der dargestellten Benzotropone

Umsetzung von	Umsetzung mit		Ausbeute	Kristallform Festpunkt
o-Phthaldialdehyd	1,3-Bis-[carbomethoxymethylmercapto]-aceton		65,8 %	blaßgrüne Nadeln 170 - 171 ° C
o-Phthaldialdehyd	1,3-Bis[carbäthoxymethylmercapto]-aceton		56,4 %	gelbgrüne Nadeln 118,5 -119,5 °C
o-Phthaldialdehyd	1,3-Bis[carbopropoxymethylmercapto]-aceton		76,9 %	blaßgelbe Nadeln 110 - 115 ° C
Aus allen drei Benzotroponderivaten mit 4n-HCl			64,2 %	hellgelbe Nadeln 185 - 188 ° C

III Über die Umsetzung von Phenacylmercaptan mit Chloracetonitril und daraus hergestellten Thiophenverbindungen.

1. Phenacylcyanomethylsulfid (XVIII)

Setzt man Phenacylmercaptan [19] mit Chloracetonitril und Pyridin als Kondensationsmittel um, so erhält man in 39,7 %iger Ausbeute das Phenacylcyanomethylsulfid XVIII



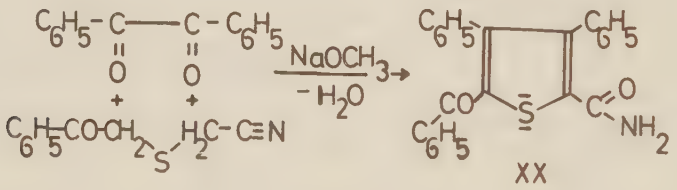
XVIII

Die destillierte Verbindung erstarrt beim Anreiben im Kältebad und bildet in reinem Zustand farblose Kristalle vom Festpunkt 34 - 36 ° C.

Mit einer methanolisch, salzsauren 2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung gibt sie in einer Ausbeute von 72 % gelborange Nadeln (XIX), die bei 177 - 178 ° C schmelzen.

2. Umsetzung mit Benzil (XX)

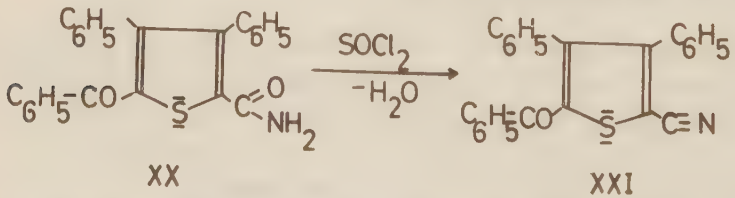
XVIII reagiert mit Benzil in Methanol und 2n-Natriummethylatlösung als Kondensationsmittel unter Bildung von 2-Carbamido-3,4-diphenyl-5-benzoylthiophen (XX), mit einer Ausbeute von 74,8 %.



Aus Essigester - Methanol (1:1) erhält man das reine Produkt in Form farbloser Blättchen vom Festpunkt 193 - 194 ° C.

2a) 2-Cyano-3,4-diphenyl-5-benzothiophen (XXI)

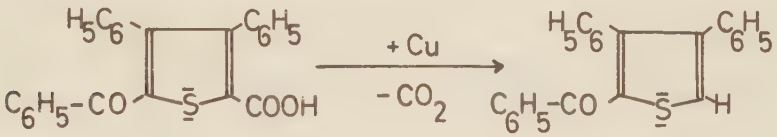
Erhitzt man das Säureamid XX 5 Stunden mit frisch destilliertem, überschüssigem Thionylchlorid, so wird Wasser abgespalten und man erhält das Nitril in einer Ausbeute von 52,5 %.



Aus Methanol umkristallisiert stellt die reine Verbindung farblose Kristalle dar, die bei 160 - 162 ° C schmelzen.
Mit methanolischer KOH läßt sich das Säureamid zu der bereits von H. Fießelmann und E. Rose [2] dargestellten Säure vom Schmelzpunkt 226°C verseifen.

2b) 3,4-Diphenyl-2-benzoylthiophen (XXII)

Mischt man die getrocknete und pulverisierte, oben erwähnte Carbonsäure mit der äquivalenten Menge Naturkupfer und erhitzt das Gemisch in einem Sublimationskolben mit fächelnder Flamme, so tritt Decarboxylation ein. Das gebildete 3,4-Diphenyl-2-benzoylthiophen (XXII) sublimiert im Hochvakuum an den Sublimationsfinger. Die Ausbeute beträgt: 74 % d.Th.



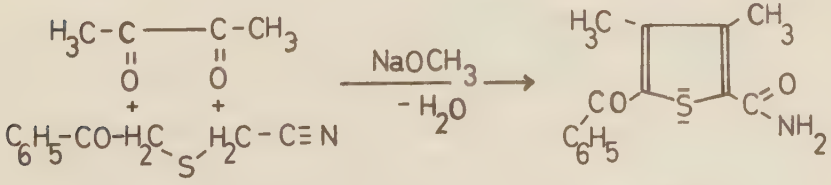
XXII

Durch Umkristallisierung aus Methanol - Essigester (1:1) erhält man die reine Substanz in Form farbloser, rechteckiger Blättchen, die einen Schmelzpunkt von 156 - 158 °C aufweisen.

Nach einer von H.D. Hartough [20] ausgearbeiteten Farbreaktion, nach der das entsprechende Thiophenderivat in konzentrierter salpetersaurer Cer-IV-Nitratlösung eingebracht wird, entsteht mit XXII beim Überschichten mit Benzol eine tiefbraunrote Färbung.

3. Umsetzung mit Diacetyl (XXIII)

Verbindung XVIII reagiert mit Diacetyl in Methanol und 2n-Natriummethylatlösung als Kondensationsmittel zum 2-Carbamido-3,4-dimethyl-5-benzoylthiophen (XXIII) mit 48,7 %iger Ausbeute.



XXIII

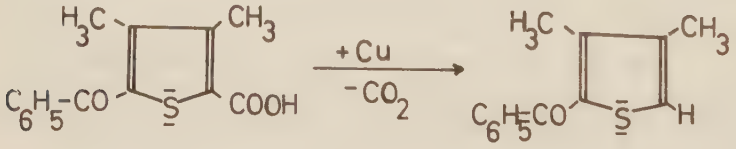
Die reine Verbindung fällt nach dem Umkristallisieren aus Methanol in Form blaßgelber Kristalle an, die bei 185 - 186,5 °C schmelzen.

Der Versuch, das Säureamid analog der Verbindung XX durch Rückflussen mit Thionylchlorid zum Nitril zu entwässern, blieb erfolglos. Das Ausgangsprodukt wurde dabei zerstört.

Durch Rückflussen mit 4n-Natronlauge erhält man die von H. Fießelmann und H. Schädler [4] dargestellte 3,4-Dimethyl-5-benzoylthiophencarbonsäure.

3a) 2-Benzoyl-3,4-dimethylthiophen (XXIV)

Das innig vermischte Pulver aus der gut getrockneten 3,4-Dimethyl-5-benzoylthiophen-2-carbonsäure und der äquivalenten Menge Kupfer, wird in einer kleinen Destillationsapparatur zunächst mit fächelnder Flamme decarboxyliert und dann im Ölbad im Hochvakuum destilliert.



XXIV

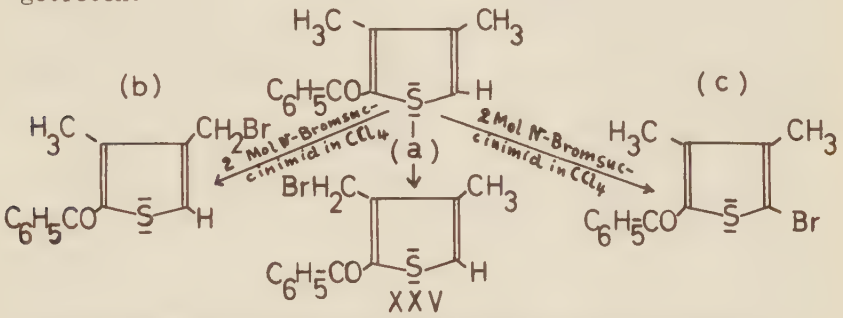
Das übergehende, aromatisch riechende Öl erstarrt im Kältebad. Die reine Verbindung ergibt farblose, schwachgelbe Blättchen, vom Festpunkt 54 - 55 ° C. Die Verbindung fällt in einer Ausbeute von 60,2 % an.

Mit salpetersaurer Cer-IV-Nitratlösung erhält man eine nicht charakteristische orangefarbene Farbreaktion.

3b) Bromierung mit N-Bromsuccinimid in Tetrachlorkohlenstoff XXV)

Das Produkt XXIV wollten wir nun an den Methylgruppen bromieren. Wir benutzten ein von H. Winkelmann [21] ausgearbeitetes

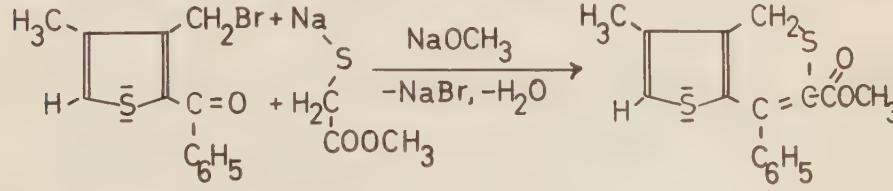
Verfahren mit N-Bromsuccinimid, Tetrachlorkohlenstoff und Benzoylperoxyd als Aktivator. Mit zwei Mol N-Bromsuccinimid war die Reaktion nach einer Stunde beendet. Nach dem Absaugen des Tetrachlorkohlenstoffs blieb eine weiße Kristallmasse zurück. Es waren jedoch, wie die Verbrennungswerte ergaben, nicht zwei Atome Brom, sondern nur eines in das Molekül eingetreten.



Bei der Reaktion können sich folgende drei Verbindungen a) b) c) gebildet haben. Nach den Erfahrungen die H. Winkelmann an einer Vielzahl von heterocyclischen Verbindungen gesammelt hat, müßte die Verbindung a) die wahrscheinlichste sein, da einmal mit Benzoylperoxyd in der Hitze ausschließlich die Seitenketten substituiert werden, zum andern die Benzoylgruppe die Methylgruppe in 3-Stellung noch zusätzlich aktiviert. *

Die Verbindung entsteht in einer Ausbeute von 73 %. Aus Methanol umkristallisiert erhält man sie rein in farblosen Kristallen vom Festpunkt 80 - 82 ° C.

Der Versuch, XXV mit dem Natriumsalz des Thioglykolsäuremethylesters umzusetzen und gleichzeitig durch überschüssige Natriummethylatlösung ringzuschließen zu folgender Verbindung,

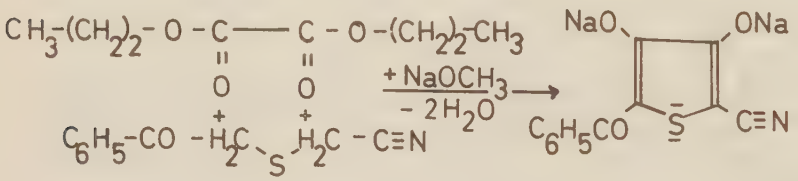


blieb versagt.

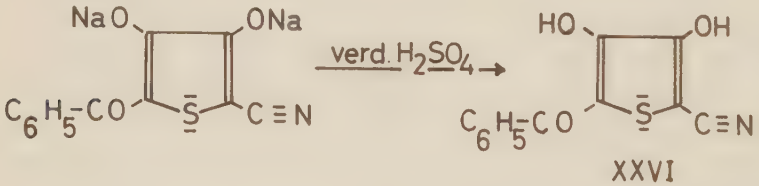
* So liefert 3 Methylthiophen mit N-Bromsuccinimid allein 2-Brom-3 methylthiophen, dagegen bei Anwesenheit von Benzoylperoxyd ausschließlich 3-Brommethylthiophen.

4. Umsetzung mit Oxalsäuredi-n-butylester (XXVI)

Phenacylcyanomethylsulfid wird zusammen mit Oxalsäuredi-n-butylester in Methanol gelöst und mit einem Überschuß, der zur Bildung der Dihydroxythiophenverbindung notwendigen 2n-Natriummethylatlösung, versetzt. Dabei fällt das rotbraune Dinatriumsalz des 2-Cyano-3,4-dihydroxy-5-benzoylthiophen (XXVI) in einer Ausbeute von 77 % an.



Daraus erhält man durch Aufschlemmen in wenig Äther und Zugabe von verdünnter Schwefelsäure die freie Dihydroxyverbindung in einer Ausbeute von 59 %.



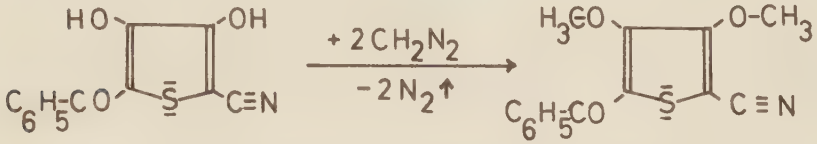
XXVI

Umkristallisierung erfolgt aus Methanol - Wasser (1:1). Die so erhaltene reine Verbindung stellt gelbe, verfilzende Nädelchen dar, die sich bei 158 °C nach braun verfärben und bei 170 - 171 °C unter Zersetzung schmelzen. Die Verbindung ergibt mit Eisen-III-chlorid eine intensiv dunkelgrüne Farbreaktion.

4a) 3,4-Dimethoxy-2-cyano-5-benzoylthiophen (XXVII)

Setzt man die Verbindung XXVI mit ätherischer Diazomethanlösung um, so erhält man nach dreitägigem Stehen und nach Abdestillieren des Äthers eine dunkelbraune Kristallmasse mit 44,8 %iger Ausbeute. Durch Umkristallisieren aus Methanol-Was-

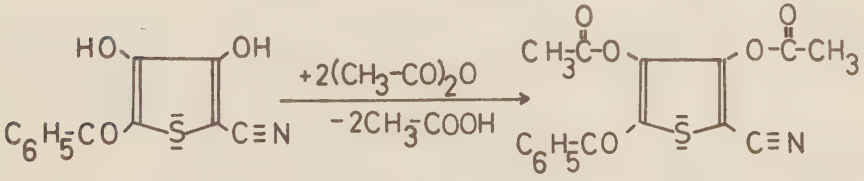
ser (3:1) erhält man das reine Produkt in Form farbloser Nadeln, die bei 74,5 - 75,5 ° C schmelzen.



XXVI XXVII

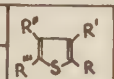
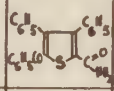
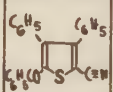
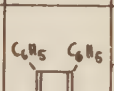
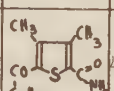
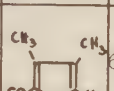
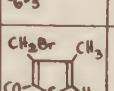
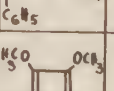
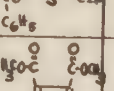
Dieses Endprodukt zeigt keine Farbreaktion mehr mit Eisen-III-chlorid.

Beim Kochen von XXVI in Essigsäureanhydrid bei Anwesenheit von konz. Schwefelsäure entsteht die Diacetylverbindung. Sie fällt beim Eingießen in Eiswasser als dunkelbraunes Öl an, das alsbald erstarrt. Durch Umkristallisieren aus Eisessig - Wasser - Methanol (1:1:1) erhält man die Verbindung als bräunliche, glänzende Blättchen vom Festpunkt 102,5 - 104,5 ° C. Die Ausbeute beträgt: 59,7 %. Der Versuch, die bräunlichen Kristalle an einer neutralen Aluminiumoxydsäule mit Benzol als Elutionsmittel zu reinigen, schlägt fehl, da XXVI in der Säule zersetzt wird (s.auch exp. Teil)



XXVI XXVIII

Tabelle VIII Übersicht über die direkt und indirekt aus Phenacylcyanomethylsulfid dargestellten Thiophenverbindungen

Umsetzung von	Umsetzung mit		Ausbeute	Kristallform Festpunkt	Charakteristische Reaktionen
Phenacyl-cyanomethyl-sulfid	Benzil		74,8 %	farbl. Blättch 193 - 194 °C	mit HNO_2 N_2-entwicklung
2-Carbamido-3,4-diphenyl-5-benzoyl-thiophen	$SOCl_2$		52,5%	farblose Kristalle 160 - 162° C	---
2-Carbamido-3,4-diphenyl-5-benzoyl-thiophen	a) methanolische NaOH b) Säure c) Cu-Pulver		74,8 %	farblose, rechteckige Blättchen 156 - 158 °C	rotbraune Farbreaktion m. salpetersaurer Cer-IV-Nitratlösung
Phenacyl-cyanomethyl-sulfid	Diacetyl		48,7%	blaßgelbe Kristalle 185-186,5°C	mit HNO_2 N_2-Entwicklung
2-Carbamido-3,4-dimethyl-5-benzoyl-thiophen	a) 4n NaOH b) Säure c) Cu-Pulver		60,2%	farblose Blättchen 54 - 55 °C	orange Farbreaktion mit salpetersaurer Cer-IV-nitratlösung
2-Benzoyl-3,4-dimethyl-thiophen	2 Mol N-Bromsuccinimid in CCl_4		73 %	farblose Kristalle 80 - 82 °C	---
Phenacyl-cyanomethyl-sulfid	Oxalsäurediin-butylester		59 %	hellgelbe Nadeln 170-171°C	intensiv grüne Eisen-III-chloridreaktion
2-Cyano-3,4-dihydroxy-5-benzoyl-thiophen	Diazomethan		44,8%	farblose Nadeln 74,5 - 75,5 °C	---
2-Cyano-3,4-dihydroxy-5-benzoyl-thiophen	Essigsäureanhydrid		59,7%	bräunliche glänzende Blättchen 102,5 - 104,5 ° C	---

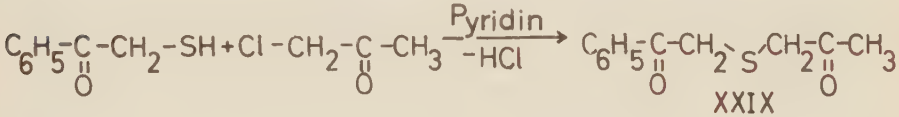
Die Umsetzung von 30 %iger wässriger Glyoxallösung mit Phenacylcyanomethylsulfid verläuft negativ.

Die Bildungsweise sowie der Reaktionsmechanismus zum Thiophenringsystem sind bei H. Fießelmann und E. Rose und bei H. Fießelmann und H. Schädler sehr ausführlich behandelt, so daß wir hier auf eine weitere Diskussion verzichten können.

IV Thioäther, die keine Hinsberg'sche Ringschlußreaktion eingehen.

1. Phenacyl-acetonylsulfid (XXIX)

Setzt man Phenacylmercaptan, Monochloraceton und Pyridin als Kondensationsmittel miteinander um, so erhält man in glatter Reaktion das Phenacyl-acetonylsulfid.

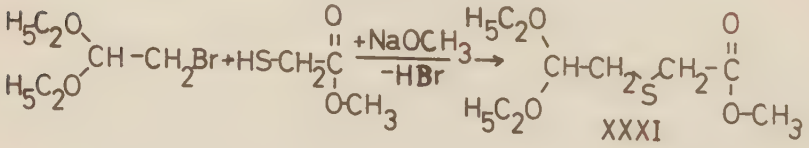


XXIX wird bei Zugabe von absolutem Äther fest. Zur Entfernung des Pyridinhydrochlorids wird das Reaktionsprodukt mit warmem Wasser ausgewaschen. Es fällt in einer Ausbeute von 67,2 % an und wird durch Umkristallisieren aus Wasser in reinem Zustand erhalten. Der Festpunkt ist 51 - 52 °C.

Beim Erhitzen von XXIX mit methanolisch, salzsaurer 2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung bildet sich ein rotes Öl. Man gießt die darüber stehende Flüssigkeit ab und reibt das Öl mit Essigester an. Hierbei bildet sich ein hellgelber Niederschlag, der das Bis-2,4-dinitrophenylhydrazon von XXIX darstellt. Dieses Produkt wird in einer Ausbeute von 18,4 % erhalten und stellt rein, aus Dioxan mit wenig Wasser umkristallisiert, hellgelbe verfilzende Nädelchen vom Schmelzpunkt 209 - 210 °C dar.

2. Carbomethoxymethylmercapto -acetaldehyddiäthylacetal (XXXI)

Diese Verbindung wird durch Umsetzen von α-Bromacetaldehyddiäthylacetal mit Thioglykolsäuremethylester und Natriummethylat als Kondensationsmittel in methanolischer Lösung durch mehrstündiges Rückflussen erhalten. Das Reaktionsprodukt stellt ein gelbliches Öl dar, das nach dreimaliger Fraktionierung als farbloses, geruchloses, bei 90 - 91 °C/0,1 mm Hg konstant siedendes Öl übergeht. Die Ausbeute beträgt 54 %.



Erhitzt man XXXI mit einem Überschuß an methanolisch, salzsaurer 2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung, so scheidet sich ein tiefrotes Öl ab, das beim Anreiben mit Methanol erstarrt. Aus diesem Rohprodukt läßt sich durch zweimaliges Umkristallisieren aus Methanol - Wasser (1:1) die reine Verbindung in Form von rotbraunen Prismen erhalten, die bei 116 - 117 °C schmelzen. Das 2,4-Dinitrophenylhydrazon fällt in einer Ausbeute von 41 % an.

Das Carbomethoxymethylmercapto -acetaldehyddiäthylacetal wird beim Erhitzen mit verd. Salzsäure zum Thioaldehyd verseift. Der durch Destillation des Methylenchloridextraktes zurückbleibende Carbomethoxymethylmercapto -acetaldehyd stellt ein gelbliches Öl dar, das bei der Fraktionierung im Hochvakuum restlos verharzt.

Experimenteller Teil [x]

I. Hinweise zur Darstellung von Ausgangsstoffen

1. O-Phthaldialdehyd

Da wir diese Verbindung als Ausgangsmaterial in größerer Menge benötigten, waren wir an einer Methode interessiert, die diesen Stoff in guter Ausbeute liefert. Unter der Vielzahl der Darstellungswege erwies sich der über das 1,2-Bis-[dibrommethyl]-benzol [22] als der beste. Die durchschnittliche Ausbeute liegt bei 50 % d.Th.

2. Thiodiglykolsäuredinitril

Für die Darstellung dieser Verbindung, ausgehend vom Monochloracetonitril, wurde der von Nils van Zweigbergh [9] beschriebene Weg im wesentlichen beibehalten. Wir fanden jedoch, daß der Zusatz von 1 % Äthanol zum Äther die Ausbeute um ca. 5 % erhöhte.

3. O-Dibenzoylbenzol

Diese Verbindung wurde zuerst nach einer Methode von E. Clar, Fr. John und B. Howran [23] dargestellt. Sie erwies sich aber zur Reindarstellung des Produktes als sehr unzweckmäßig, da sich aus dem gebildeten, zähflüssigen Reaktionsöl erst nach tagelangem Trocknen auf einem Tonteller im Exsiccator über Blaugel und nach anschließendem mehrmaligen Umkristallisieren aus Benzol - Petroläther (1:3) der Endstoff in geringer Ausbeute (ca. 5 - 10 %), gewinnen ließ. Wesentlich einfacher und eleganter, auch hinsichtlich Ausbeute und Reinheit, war die zweite angewandte Methode von F.R. Jensen [24]. Sie ergab das reine Endprodukt vom Schmelzpunkt: 147 °C schon nach zweimaligem Umfällen aus sehr kaltem Methanol (-40 bis - 50 °C) in einer Ausbeute von 30 - 35 % d.Th.

x) Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert und auf dem Bock-Monoskop bestimmt. Die Schwefelanalysen wurden von Dr. Ing. A. Schoeller, Kronach, durchgeführt.

II. Darstellung der im theoretischen Teil besprochenen Verbindungen

1. 2,7-Dicyano-4,5-benzothiatropiliden (I)

3 g o-Phthaldialdehyd (0,02 Mol) und 2,5 g (0,02 Mol) Thiodiglykolsäuredinitril werden in 55 ml abs. Methanol gelöst und bei Zimmertemperatur (15 - 25 °C) unter kräftem Rühren mit 2 ml 2n-Natriummethylatlösung versetzt. Die blaßgelbe Farbe der Lösung wird schon bei den ersten Tropfen der Methylatlösung grün, dann orange und schließlich braun. Es wird nun, nachdem alle Methylatlösung zugetropft worden ist, eine Stunde bei Zimmertemperatur kräftig weitergerührt. Dann kühlt man auf -20 °C ab und rührt solange, bis die Temperatur wieder auf 0 ° C angestiegen ist. Man saugt einen Teil des Methanols im Wasserstrahlvakuum ab. Den ausgefallenen Niederschlag sammelt man in einer Nutsche und wäscht ihn gut mit Wasser und Methanol aus. Die Rohausbeute des grünen Rückstandes beträgt 150 mg, das sind 3 % d.Th.

Das Benzothiatropilidenderivat ist in der Kälte vollkommen löslich in Aceton, Essigester und Tetrahydrofuran. In Methanol und Äthanol ist die Substanz in der Kälte unlöslich, mäßig in der Hitze. In Wasser ist der Stoff sowohl in der Kälte als auch in der Hitze unlöslich. Beim Kochen mit Natronlauge entweicht Ammoniak. Umkristallisieren erfolgt am besten aus Methanol - Tetrahydrofuran (2:1). Man erhält das Dinitril in Form gelber, langer, geruchloser Nadeln, die sich bei 190 ° C schlagartig aufhellen (farblos werden), bei 215 ° C sich in ein braunes Produkt zersetzen, das bei 247 - 48 ° C zu einer hellgelben Flüssigkeit zusammenschmilzt. x)

x) Dieser Schmelzpunkt ist ein Depressionsschmelzpunkt aus dem Festpunkt des 2,3-Dicyanonaphthalin und Schwefel.

4,305 mg Sbst. 10,810 mg CO_2 1,198 mg H_2O
3,475 mg Sbst. 0,433 ml N_2 bei 30°/729 mm Hg

$C_{14}H_6N_2O$ Ber. C 82,55 H 2,98 N 13,32
(210,2) Gef. C 82,53 H 3,11 N 13,47

2. 2,3-Dicyano-naphthalin (II)

400 mg (0,002 Mol) von I werden eine halbe Stunde mit Kiesselgur gemischt, dann das Reaktionsrohr unter vermindertem Druck evakuiert und der kristalline Rückstand in konzentrierter Schwefelsäure aufgelöst. Man kocht nun auf, um den abgespaltenen Schwefel herauszutreiben, läßt erkalten und bringt den Reaktionsansatz in Eiswasser. Die Rohausbeute beträgt 210 mg, das sind 74 % d.Th.

Die Verbindung ist löslich in Aceton und Benzol, unlöslich in Methanol und Schwefelkohlenstoff. Umkristallisierung erfolgt am besten aus Methanol - Benzol (3:1). Das dreimal umkristallisierte Produkt bildet fast farblose, verfilzende Nadeln, die im abgeschlossenen Röhrchen bei 261 - 264 ° C schmelzen.

5,035 mg Sbst. 14,870 mg CO_2 1,620 mg H_2O
2,896 mg Sbst. 0,406 ml N_2 bei 28°/730 mm Hg

$C_{12}H_6N_2$ Ber. C 80,88 H 3,40 N 15,72
(178,2) Gef. C 80,64 H 3,60 N 15,36

3. 2-Cyano-1-dicyanmethyl-4,5-benzimidazolidin (III)

3 g (0,02 Mol) o-Phenylendiamin und 3,4 g (0,03 Mol) Dicyanmethoxymethylsulfid, gelöst in 80 ml Methanol, werden bei Zimmertemperatur mit 10 ml 2n-Natriummethylatlösung unter kräftigem Rühren versetzt. Die anfangs klare Lösung färbt sich nach 2 Minuten der Reaktionszeit rot, es fallen nach weiteren 5 Minuten farblose Kristalle aus. Es wird eine Stunde bei Zimmertemperatur gerührt, dann auf - 20 °C abgekühlt und die Temperatur unter kräftigem Rühren etwa auf 5 °C gehalten. Der ausgefallene Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute 3,5 g (80 % d.Th.).

schlag wird abgenutscht und gut mit Wasser und Methanol nachgewaschen. Die Rohausbeute des gelben Niederschlags beträgt 3,9 g, das sind 21,7 % d.Th.

Aus Methanol umkristallisiert erhält man lange, gelbe geruchlose Nadeln, die in getrocknetem Zustand bei 113,5 - 114,5 °C schmelzen. Das Benzothiatropilidenderivat ist in der Kälte leicht löslich in Benzol, Aceton, Essigester, Acetessigester, Chloroform, Methylenchlorid und Eisessig. In der Kälte ist die Substanz mäßig löslich in n-Butanol, tertiär Butylalkohol, Tetrachlorkohlenstoff und Methanol. Unlöslich ist das Produkt in heißem und kaltem Wasser und in heißer und kalter Salzsäure. In konz. Schwefelsäure löst sich das Benzothiatropilidenderivat schon in der Kälte mit brauner Farbe und läßt sich beim Verdünnen mit Wasser unzersetzt zurückgewinnen.

4,989 mg Sbst. 11,677 mg CO_2 1,710 mg H_2O

3,267 mg Sbst. 0,184 ml N_2 bei 27 °/724 mm Hg

4,036 mg Sbst. 1,578 mg SO_4

$C_{13}H_9NO_2S$ (243,3) Ber. C 64,17 H 3,73 N 5,75 S 13,18

Gef. C 63,88 H 3,83 N 6,11 S 13,06

4. 2-Cyano-3-carbomethoxy-naphthalin (IV)

500 mg (0,002 Mol) der Verbindung III werden in 50 ml o-Xylol gelöst und 5 Stunden gerückflußt. Man läßt abkühlen, filtriert die Lösung und saugt dann das o-Xylol im Wasserstrahlvakuum ab. Der Rückstand wird in Schwefelkohlenstoff suspendiert, kräftig ausgeschüttelt und abgenutscht. Dieser Vorgang wird zwei bis dreimal wiederholt. Es bleibt ein farbloser, kristalliner Stoff zurück. Die Rohausbeute beträgt 300 mg, das sind 56,2 % d.Th.

Aus Methanol umkristallisiert erhält man farblose, lange, rechteckige Blättchen, die bei 137 - 137,5 °C schmelzen. Die Kristalle besitzen keinen Geruch. Sie lösen sich leicht in Aceton und Benzol, mäßig in Schwefelkohlenstoff und Methanol. IV ist unlöslich in heißem und kaltem Wasser.

2,553 mg Sbst. 6,899 mg CO_2 1,037 mg H_2O

7,391 mg Sbst. 0,410 ml N_2 bei 22 ° C/734 mm Hg

$C_{13}H_9NO_2$	Ber.	C 73,93	H 4,30	N 6,63
(211,2)	Gef.	C 73,75	H 4,54	N 6,19

5. Carb-äthoxymethyl-cyanmethylsulfid (V)

Zu 40 g (0,33 Mol) Thioglykolsäureäthylester wird eine berechnete Menge Natriumäthylatlösung (7,7 g Na/150 ml Äthanol) gegeben. Dabei flockt das Natriumsalz des Thioglykolsäureäthylesters aus. Diese Suspension wird unter starkem Rühren in einem Zeitraum von 30 - 40 Minuten in 25,2 g (0,33 Mol) Chloracetonitril, gelöst in 50 ml Äthanol, eingetropft. Bei der Reaktion scheidet sich unter Erwärmen Kochsalz ab. Sobald der Zutropfvorgang beendet ist, wird das Reaktionsgemisch auf dem Wasserbade noch ca. 5 Minuten auf 50 ° C erwärmt und hierauf abkühlen lassen. Man füllt nun in einen Scheidetrichter um, versetzt mit 80 ml Methylenchlorid und schüttelt kräftig durch. Dann wird dreimal mit je 50 ml Wasser gewaschen, wobei das ausgefallene Kochsalz in Lösung geht. Die organische Phase wird abgetrennt und über Natriumsulfat getrocknet. Bei Normaldruck entfernt man hierauf Methylenchlorid und Äthylalkohol und fraktioniert im Hochvakuum das zurückbleibende braune Öl. Nach einem kleinen Vorlauf geht das Endprodukt bei 84 ° C bei einem Druck von 0,1 - 0,15 mm Hg als farbloses, unangenehm riechendes Öl über. Die Ausbeute beträgt 35 g, das sind 66 % d.Th.

5,183 mg Sbst. 8,635 mg CO_2 2,580 mg H_2O

3,270 mg Sbst. 0,269 ml N_2 bei 26 °/724 mm Hg

$C_6H_9NO_2S$	Ber.	C 45,26	H 5,70	N 8,80
(159,2)	Gef.	C 45,47	H 5,57	N 8,95

6. 2-Cyano-7-carbäthoxy-4,5-benzothiatropiliden (VI)

5 g (0,037 Mol) o-Phthaldialdehyd und 5,9 g (0,037 Mol) der Verbindung IV werden in 80 ml Äthanol gelöst und bei Zimmertemperatur (18 - 30 °C) 10 ml 2n-Natriumäthylatlösung unter Rühren langsam zutropfen lassen. Die zunächt farblose Lösung wird bei den erster Tropfen an Äthylatlösung gelb, denn intensiv orange und nach 5 Minuten braunschwarz. Nach weiteren 10 Minuten beginnen sich feine Kristalle abzuscheiden. Es wird nun eine Stunde bei Zimmertemperatur gerührt, wobei keine Zunahme der Kristallmasse zu erkennen ist. Nun kühlt man auf -20 ° C ab. Hierbei fällt ein dicker, gelbgrüner Niederschlag aus. Bei dieser Temperatur wird zwei Stunden weiter gerührt und dann der gebildete Niederschlag abgesaugt. Man wäscht ihn, um die mitausgefallenen alkalischen Bestandteile zu entfernen, unter Aufschlämmen, kräftig mit Wasser, 1 %iger Salzsäure und Wasser aus. Die Rohausbeute beträgt 2 g, das sind 20,8 % d.Th.

Aus Äthanol - Wasser (2:1) oder aus Methanol - Wasser (2:1) umkristallisiert erhält man durchscheinende, gelbe, rechteckige Kristalle, die bei 98,5 - 99,5 ° C schmelzen. Das Benzothiatropilidenderivat ist leicht löslich in Benzol, Aceton, Essigester, Acetessigester, Chloroform und Methylenchlorid, löslich in n-Butanol und Methanol, unlöslich in kaltem und heißem Wasser und in kalter und heißer Salzsäure.

4,782 mg Sbst. 11,497 mg CO_2 1,869 mg H_2O

6,335 mg Sbst. 0,309 ml N_2 bei 22 °C/719 mm Hg

4,231 mg Sbst. 1,611 mg SO_4

$C_{14}H_{11}NO_2S$	Ber.	C 65,35	H 4,31	N 5,44	S 12,46
(257,3)	Gef.	C 65,63	H 4,37	N 5,34	S 12,72

7. 2-Cyano-3-carbäthoxy-naphthalin (VII)

500 mg (0,002 Mol) der Verbindung VI werden drei Stunden mit 25 ml o-Xylol gerückflußt. Man läßt abkühlen, filtriert den ausgeschiedenen Rückstand ab und saugt dann das o-Xylol im Wasserstrahlvakuum ab. Der Rückstand wird in Schwefelkohlenstoff unter Erwärmen aufgenommen und durch Einbringen in eine Aceton-Trockeneiskühlfalle wieder ausgefällt. Der Niederschlag wird sofort bei der niederen Temperatur abgesaugt und dann mit ihm der gleiche Vorgang nochmals wiederholt. Die Rohausbeute des so gewonnenen Stoffes beträgt 200 mg, das sind 45,7 % d.Th.

Umkristallisiert aus Methanol - Wasser (1:1) erhält man farblose, lange, rechteckige Blättchen, die vollkommen geruchlos sind und bei 92 - 93 °C schmelzen. Die Kristalle sind in abs. Methanol, Aceton, Benzol, Chloroform und heißem Wasser leicht löslich, in kaltem Wasser mäßig.

4,402 mg Sbst. 12,026 mg CO_2 2.044 mg H_2O

3,844 mg Sbst. 0,218 ml bei 22 °C/734 mm Hg

$C_{14}H_{11}NO_2$	Ber.	C 74,63	H 4,92	N 6,22
(225,3)	Gef.	C 74,56	H 4,96	N 6,33

8. Carbopropoxymethyl-cyanmethylsulfid (VIII)

Zu 44,7 g (0,33 Mol) Thioglykolsäure-n-propylester wird eine berechnete Menge Natrium-n-propylatlösung (7,7 g Na/130 ml n-Propanol)gegeben. Dabei flockt das Natriumsalz des Thioglykolsäure-n-propylesters aus. Diese Suspension läßt man unter Rühren in eine Lösung von 25,2 g (0,33 Mol) Chloracetonitril in 40 ml n-Propanol eintropfen. Es tritt Erwärmung auf, wobei Kochsalz abgeschieden wird. Sobald alles eingetropft ist, wird auf dem Wasserbade ca. 10 Minuten auf 70 °C erwärmt. Dann läßt man abkühlen, gießt das Reaktionsgemisch in einen Scheidetrichter, versetzt mit 100 ml Methylenchlorid und schüttelt kräftig durch.

Es wird dreimal mit je 60 ml Wasser gewaschen, um das ausgeschiedene Kochsalz zu lösen. Man trennt die organische Phase ab und trocknet sie über wasserfreiem Natriumsulfat. Bei Normaldruck wird dann Methylenchlorid und n-Propanol abdestilliert und das zurückbleibende braune Öl im Hochvakuum fraktioniert. Nach einem kleinen Vorlauf geht das Endprodukt bei 0,4 - 0,45 mm Hg bei 98 - 98,5 ° C als farblose, fast geruchlose ölige Flüssigkeit über. Die Ausbeute beträgt 33 g, das sind 57,1 % d.Th.

5,174 mg Sbst. 9,190 mg CO_2 2,950 mg H_2O
2,836 mg Sbst. 0,217 ml N_2 bei 28 °C/723 mm Hg
4,783 mg Sbst. 2,649 mg SO_4

$C_7H_{11}NO_2S$	Ber.	C 48,52	H 6,40	N 8,09	S 18,51
(173,2)	Gef.	C 48,47	H 6,38	N 8,26	S 18,49

9. 2-Cyano-7-carbo-n-propoxy-4,5-benzothiatropiliden (IX)

3 g (0,02 Mol) o-Phthaldialdehyd werden zusammen mit 3,2 g (0,02 Mol) der Verbindung VIII in 80 ml n-Propanol gelöst und bei Zimmertemperatur unter kräftigem Rühren langsam 10 ml 2n-Natrium-n-propylatlösung eingetropft. Schon nach den ersten Tropfen an n-Propylatlösung wird die zunächst blaßgelbe Lösung intensiv gelb, dann gelbbraun und schließlich dunkelbraun. Nach beendetem Eintropfvorgang wird zwei Stunden bei Zimmertemperatur gerührt, hierauf auf -25 ° C abgekühlt und nun so lange gerührt, bis die Temperatur wieder auf 0 °C angestiegen ist. Den ausgefallenen Niederschlag nutscht man ab, schlemmt ihn mehrmals in Wasser auf und wäscht noch gut mit 1 %iger Salzsäure und Wasser nach. Die Rohausbeute des getrockneten, ockergelben Rückstandes beträgt 1 g, das sind 16,6 % d.Th.

Zweimal aus n-Propanol - Wasser (2:1) und einmal aus Methanol-Wasser (2:1) umkristallisiert, erhält man blaßgelbe Nädelchen, die bei 93,5 - 94,5 ° C schmelzen. Die Kristalle sind leicht löslich in Benzol, Aceton, Essigester, Acetessigester, Chloro-

form und Methylenchlorid, löslich in n-Propanol, n-Butanol und Methanol, unlöslich in Wasser und Salzsäure.

4,114 mg Sbst. 9,951 mg CO_2 1,833 mg H_2O

7,404 mg Sbst. 0,356 ml N_2 bei 22 °C/734 mm Hg

4,314 mg Sbst. 1,468 mg SO_4

$C_{15}H_{13}NO_2S$	Ber.	C 66,38	H 4,83	N 5,16	S 11,81
(271,3)	Gef.	C 66,01	H 4,98	N 5,37	S 11,37

10. 2-Cyano-3-carbo-n-propoxy-naphthalin (X)

500 mg (0,002 Mol) 2-Cyano-7-carbo-n-propoxy-4,5-benzothiatropiliden werden drei Stunden mit Wasser gerückflußt. Es bilden sich zwei Schichten. Die obere Phase ist Wasser, die untere stellt ein braunes Öl dar, das beim Abkühlen erstarrt. Die Rohausbeute des abgenutschten braunen Produktes beträgt 300 mg, das sind 68 % d.Th.

Die Substanz ist leicht löslich in Aceton, Essigester, Benzol, Chloroform und Tetrahydrofuran, mäßig in Methanol und Schwefelkohlenstoff und unlöslich in Wasser. Umkristallisierung erfolgt am besten aus Methanol - Wasser (3:1). Das reine Produkt fällt in Form farbloser, rechteckiger Blättchen an, die bei 101 - 103 ° C schmelzen.

4,609 mg Sbst. 12,630 mg CO_2 2,190 mg H_2O

3,301 mg Sbst. 0,182 ml N_2 bei 28 °C/723 mm Hg

$C_{15}H_{13}NO_2$	Ber.	C 75,28	H 5,47	N 5,85
(239,3)	Gef.	C 74,80	H 5,32	N 5,95

11. Carbo-n-butoxymethyl-cyanmethyl-sulfid (XI)

Zu 49,5 g (0,33 Mol) Thioglykolsäure-n-butylester wird die berechnete Menge Natrium-n-butylatlösung (7,7 g Na/120 ml n-Butanol) gegeben. Dabei flockt das Natriumsalz des Thioglykolsäure-n-butylesters aus. Diese Suspension läßt man in einem Zeitraum von zwei Stunden unter Rühren zu einer Lösung von 25,2 g (0,33 Mol) Chloracetonitril in 40 ml n-Butanol zutropfen. Das Reaktionsgemisch erwärmt sich, wobei es zur Kochsalzabscheidung kommt. Sobald alle n-Butylatlösung eingetropft ist erwärmt man auf dem Wasserbade ca. 10 Minuten auf 80 ° C und läßt dann abkühlen. Das Reaktionsgemisch wird nun mit 100 ml Methylenchlorid versetzt, kräftig durchgeschüttelt und dreimal mit je 60 ml Wasser gewaschen, um das ausgefallene Kochsalz herauszulösen. Man trennt die organische Phase ab und trocknet sie über wasserfreiem Natriumsulfat. Dann werden Methylenchlorid und n-Butanol abdestilliert und die zurückbleibende dunkelbraune Flüssigkeit im Hochvakuum fraktioniert. Nach einem kleinen Vorlauf geht das Endprodukt bei 0,15 - 0,2 mm Hg bei 102 - 103 ° C als farbloses, geruchloses Öl über. Die Ausbeute beträgt 35 g, das sind 56,5 % d.Th.

5,883 mg Sbst. 10,995 mg CO_2 3,637 mg H_2O

3,409 mg Sbst. 0,247 ml N_2 bei 29 °C/723 mm Hg

4,173 mg Sbst. 2,115 mg SO_4

$C_8H_{12}NO_2S$	Ber.	C 51,30	H 7,00	N 7,48	S 17,12
(187,3)	Gef.	C 51,01	H 6,91	N 7,79	S 16,92

12. 2,7-Bis-[carbomethoxymethylmercapto]-4,5-benzotropon (XII)

5 g (0,037 Mol) o-Phthaldialdehyd und 5 g (0,018 Mol) 1,3-Bis-[carbomethoxymethylmercapto]-aceton werden in 80 ml Methanol gelöst. Zu dieser Lösung läßt man unter kräftigem Rühren ca. 2 ml 2n-Natriummethylatlösung zutropfen. Aus der zunächst hell-

gelben Lösung fällt schon nach einigen Sekunden ein blaßgelber Niederschlag aus. Es wird nun eine Stunde bei Zimmertemperatur gerührt und dann auf -25 ° C abgekühlt. Sobald die Reaktionstemperatur wieder auf 0 ° C angestiegen ist, wird der ausgefallene Niederschlag abgesaugt und mit Wasser und Methanol gut ausgewaschen. Die Rohausbeute des gelbgrünen Stoffes, bezogen auf 1,3-Bis- carbomethoxymethylmercapto - aceton, beträgt 4,5 g, das sind 65,8 % d.Th.

Aus Acetessigester - Methanol (1:2), Chloroform - Methanol (1:1) oder aus Tetrahydrofuran - Methanol (1:1 1/2) umkristallisiert, erhält man blaßgrüne, lange, geruchlose Nadeln, die bei 170 - 171 ° C schmelzen. Die Kristalle sind leicht löslich in Dimethylformamid, mäßig in Essigester und Benzol und unlöslich in Methanol, Äthanol, Wasser und konz. Salzsäure. In Chloroform, Acetessigester und Tetrahydrofuran sind sie nur in der Wärme gut löslich.

5,037 mg Sbst. 10,370 mg CO_2 1.950 mg H_2O
4,410 mg Sbst. 2,314 mg SO_4

$C_{17}H_{16}O_5S_2$	Ber.	C 56,02	H 4,43	S 17,60
(364,4)	Gef.	C 56,19	H 4,33	S 17,52

13. 2,7-Bis-[carboxymethylmercapto]-4,5-benzotropon (XIII)

1 g (0,003 Mol) von XII wird mit 50 ml 4n-Salzsäure solange gerückflußt, bis die Verbindung in Lösung gegangen ist (ca. 4 - 5 Std.). Dann läßt man abkühlen und über Nacht stehen. Hierbei kristallisieren lange, intensiv gelbe, geruchlose Nadeln aus, die abgesaugt und gut mit Wasser gewaschen werden. Die Rohausbeute beträgt 550 mg, das sind 64,2 % d.Th.

Aus Ameisensäure + Wasser (1:1) umkristallisiert, erhält man lange, hellgelbe Nadeln, die bei 185 - 188 ° C schmelzen. Die Kristalle sind leicht löslich in Methanol, Sodalösung und verd.

Natronlauge. Beim Ansäuern der beiden letzten Lösungen fällt die Ausgangssubstanz als gelber Niederschlag wieder aus.

3,653 mg Sbst. 7,203 mg CO_2 1,299 mg H_2O
4,648 mg Sbst. 2,632 mg SO_4

$C_{15}H_{12}O_5S_2$	Ber.	C 53,56	H 3,60	S 19,07
(336,4)	Gef.	C 53,81	H 3.98	S 18,90

14. 1,3-Bis-[carbäthoxymethylmercapto]-aceton (XIV)

60 g (0,5 Mol) Thioglykolsäureäthylester werden in 45 g Pyridin und 100 ml abs. Äther gelöst und in einen 500 ml Dreihalskolben eingebracht. Zu dieser Lösung läßt man langsam unter Rühren 31,8 g (0,25 Mol) Dichloraceton, gelöst in 80 ml abs. Äther, eintropfen. Nach ca. 1/2 Stunde beginnen, nach einer anfänglichen Trübung, farblose Kristalle von Pyridinhydrochlorid sich abzuscheiden, wobei Erwärmung stattfindet. Nach Abklingen der Reaktionswärme erhitzt man auf dem Wasserbade zwei Stunden zum Sieden. Dann läßt man abkühlen, versetzt mit 100 ml Wasser, schüttelt kräftig durch, um das ausgefallene Pyridinhydrochlorid herauszulösen und äthert die wässerige Phase noch zweimal mit je 30 ml abs. Äther aus. Die Ätherphasen werden vereinigt und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Hierauf destilliert man den Äther ab und fraktioniert das zurückbleibende, dunkelbraune Öl im Hochvakuum. Nach einem kleinen Vorlauf geht das Endprodukt bei 0,04 mm Hg bei 161 – 163 ° C als blaßgelbes, dickflüssiges, geruchloses Öl über. Die Ausbeute beträgt 45 g, das sind 65,5 % d.Th.

4,430 mg Sbst. 7,250 mg CO_2 2,450 mg H_2O
4,683 mg Sbst. 3,089 mg SO_4

$C_{11}H_{18}O_5S_2$	Ber.	C 44,88	H 6,16	S 21,78
(294,4)	Gef.	C 44,67	H 6,19	S 22,02

15. 2,7-Bis-[carbäthoxymethylmercapto]-4,5-benzotropon (XV)

5 g (0,037 Mol) o-Phthaldialdehyd werden mit 10 g (0,034 Mol) XIV in 80 ml Äthanol gelöst und unter Rühren 5 ml Natriumäthylatlösung zutropfen lassen. Schon nach den ersten Tropfen fällt nach einer Farbvertiefung ein flockiger Niederschlag aus. Bei Zimmertemperatur wird nun zwei Stunden gerührt und dann auf - 25 ° C abgekühlt. Sobald die Temperatur wieder auf 0 ° C angestiegen ist, wird der gelbgrüne, ausgefallene Niederschlag abgenutscht und mit Wasser und Methanol gut ausgewaschen. Die Rohausbeute beträgt 7,5 g, das sind 56,4 % d.Th.

Aus Äthanol - Tetrahydrofuran (~~1~~ 1/2 : 1) umkristallisiert, erhält man gelbgrüne, lange, geruchlose Nadeln, die bei 118,5 - 119,5 ° C schmelzen. Die Kristalle sind leicht löslich in Dimethylformamid, unlöslich in Wasser, Methanol und Äthanol. In Acetessigester und Tetrahydrofuran sind sie nur in der Wärme gut löslich.

4,491 mg Sbst. 9,605 mg CO_2 2,100 mg H_2O

4,095 mg Sbst. 1,989 mg SO_4

$C_{19}H_{20}O_5S_2$	Ber.	C 58,15	H 5,14	S 16,34
(392,4)	Gef.	C 58,36	H 5,23	S 16,22

16. 1,3-Bis-[carbo-n-propoxymethyl-mercapto]-aceton (XVI)

In einem 500 ml Dreihalskolben, der mit einem Rührer, einem Dimrothkühler und einem Tropftrichter versehen ist, werden 54 g (0,4 Mol) Thioglykolsäure-n-propylester, 40 g Pyridin und 80 ml abs. Äther eingebracht. Unter Rühren läßt man zu diesem Gemisch 25,4 g (0,2 Mol) 1,3-Dichloraceton, gelöst in 60 ml abs. Äther, langsam zutropfen. Schon nach ca. 10 Minuten beginnt sich die Lösung zu trüben und leichte Erwärmung tritt auf. Nachdem alles zugetropft worden ist wird ca. zwei Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Man läßt unter Rühren abkühlen und versetzt dann mit

100 ml Wasser, um das gebildete Pyridinhydrochlorid herauszulösen. Man wiederholt diesen Vorgang noch zweimal mit je 50 ml Wasser. Die organische Phase wird abgetrennt und über wasserfreiem Natriumsulfat über Nacht getrocknet. Nun wird der Äther abdestilliert und das zurückbleibende, hellgelbe Öl fraktioniert.

Nach einem kleinen Vorlauf geht das eigentliche Produkt bei 0,1 mm Hg bei 189 - 193 ° C als blaßgelbes Öl über. Die Rohausbeute beträgt 34 g, das sind 52,7 % d.Th. Ein Teil dieses Produktes wird noch zweimal franktioniert und man erhält dann ein konstant bei 0,1 mm Hg bei 175 - 177 ° C siedendes Öl. Es ist von blaßgelber Farbe und besitzt einen widerlichen Geruch.

4,150 mg Sbst. 7,419 mg CO_2 2,546 mg H_2O

3,939 mg Sbst. 2,333 mg SO_4

$C_{13}H_{22}O_5S_2$	Ber.	C 48,43	H 6,88	S 19,90
(322,4)	Gef.	C 48,75	H 6,86	S 19,78

17. 2,7-Bis-[carbo-n-propoxymethylmercapto]-4,5-benzotropon (XVII)

5 g (0,037 Mol) o-Phthaldialdehyd und 6 g (0,019 Mol) von XVI werden in 80 ml Äthanol gelöst. Zu diesem Gemisch läßt man unter kräftigem Rühren 5 ml 2n-Natrium-n-propylatlösung zutropfen. Die gelbe Lösung wird schon nach den ersten Tropfen orange. Wenige Minuten später fällt ein Niederschlag aus und die Lösung hat sich kastanienbraun gefärbt. Nachdem alles zugetropft worden ist, wird noch zwei Stunden bei Zimmertemperatur gerührt und dann auf -25 ° abgekühlt. Man rührt nun solange weiter, bis die Temperatur wieder auf 0 ° C angestiegen ist und saugt dann ab. Der Niederschlag wird gut mit Wasser und Methanol gewaschen und trocken gesaugt. Man erhält ein braungrünes Produkt mit einer Rohausbeute von 6 g, das sind, bezogen auf die Verbindung XVI, 76,9 % d.Th.

Das anfallende Rohprodukt enthält noch in großer Menge alkalische Anteile. Es muß daher zuerst mit verdünnter Salzsäure aufgeschlemmt und gereinigt werden. Das abgesaugte und gut mit Wasser gewaschene Produkt wird nun mehrmals aus Methanol und dann aus Methanol - Wasser (3:1) umkristallisiert. Es ist dabei darauf zu achten, daß das umzukristallisierende Produkt im Lösungsmittel nicht zu sehr erwärmt wird, da sonst schon teilweise Verseifung eintritt. Die so umkristallisierte Verbindung stellt gelbe Nadeln dar, die einen Schmelzpunkt von 100 - 105 °C besitzen. Sie sind leicht löslich in Essigester, Aceton, Tetrahydrofuran und Dimethylformamid, mäßig in Methanol, Äthanol und n-Propanol und unlöslich in Wasser, verdünnter Salzsäure und Natronlauge.

4,478 mg Sbst. 9,602 mg CO_2 2,140 mg H_2O

$C_{21}H_{24}O_5S_2$	Ber.	C	59,14	H	5,68
(420,5)	Gef.	C	58,52	H	5,34

18. Phenacylcyanomethylsulfid (XVIII)

10 g (0,05 Mol) Phenacylmercaptan werden in 6 g Pyridin gelöst und hierzu unter Rühren 5 g (0,07 Mol) Chloracetonitril zu - tropfen lassen. Sobald der Eintropfvorgang beendet ist, erhitzt man auf dem Wasserbade kurze Zeit auf 70 °C und läßt dann die angesprungene Reaktion, wobei kräftige Wärmeentwicklung auftritt und die Lösung intensiv rot wird, ausklingen. Nun wird das Reaktionsgemisch noch ca. 1/2 Stunde auf 80 - 90 °C erwärmt und dann abkühlen lassen. Jetzt gibt man 50 ml Äther und 50 ml Wasser zu und schüttelt kräftig durch, um das gebildete Pyridinhydrochlorid herauszulösen. Die Ätherphase trennt man ab und extrahiert die wässerige Phase noch dreimal mit je 20 ml Äther. Die Ätherlösungen werden vereinigt und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Hierauf destilliert man den Äther ab und fraktioniert das zurückbleibende rote Öl im Hochvakuum. Nach einem kleinen Vorlauf geht das Endprodukt bei 0,2 mm Hg

bei 169 - 170 ° C als postgelbes etwas trübes Öl über, das in einer Aceton-Trockeneiskühlfalle beim Reiben zu einer schwach gelb gefärbten Kristallmasse erstarrt. Die Rohausbeute beträgt 5 g, das sind 39,7 % d.Th.

Die Substanz läßt sich nicht umkristallisieren. Man fällt sie daher zur Reinigung am besten einige Male aus Methanol - Ligroin (2:1) um und wäscht sie mit auf -60 ° C abgekühltem Methanol. Der Schmelzpunkt des so gereinigten Produktes liegt bei 34 - 36 °C. Das Sulfid ist gut löslich in Methanol, Äthanol, Benzol, unlöslich in Wasser.

4,562 mg Sbst. 10,525 mg CO_2 1,960 mg H_2O
3,246 mg Sbst. 0,225 ml N_2 bei 29 °/721 mm Hg
4,226 mg Sbst. 2,076 mg SO_4

$C_{10}H_9NOS$	Ber.	C 62,78	H 4,74	N 7,32	S 16,86
(191,3)	Gef.	C 62,96	H 4,81	N 7,43	S 16,40

19. 2,4-Dinitrophenylhydrazon von XVIII (XIX)

500 mg (0,003 Mol) der Verbindung XVIII werden in Methanol gelöst und mit einem Überschuß einer methanolisch, salzsauren 2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung versetzt und dann zum Sieden erhitzt. Man läßt erkalten, saugt den ausgefallenen orangen Niederschlag ab und wäscht gut mit Wasser und schließlich mit Methanol nach. Die Rohausbeute des getrockneten 2,4-Dinitrophenylhydrazons beträgt 700 mg, das sind 72,2 % d.Th.
Durch Umkristallisierung aus Butylacetat und Dioxan - Wasser (2 1/2 : 1) erhält man gelborange, verfilzende Nädelchen, die bei 177 - 178° C schmelzen.

3,055 mg Sbst. 0,527 ml N_2 bei 29 °C/723 mm Hg

$C_{16}H_{13}N_5O_4S$	Ber.	N 18,86
(371,4)	Gef.	N 18,55

20. 2-Carbamido-3,4-diphenyl-5-benzoylthiophen (XX)

2,2 g (0,01 Mol) Benzil und 2 g (0,01 Mol) Phenacylcyanomethylsulfid und 60 ml Methanol werden in einen 250 ml Dreihalskolben eingebracht und zu dieser Reaktionslösung unter starkem Rühren 7 ml 2n-Natriummethylatlösung langsam zutropfen lassen. Nach dem Eintropfvorgang wird auf 30 - 35 ° C erwärmt. Nach ca. 10 Minuten beginnt ein dicker, gelber Niederschlag auszufallen. Man läßt abkühlen, rührt ca. eine Stunde und kühlt dann auf -10 ° C ab. Nach 5 Minuten saugt man den ausgefallenen Niederschlag ab und wäscht ihn gut mit Methanol nach. Die Rohausbeute beträgt 3 g, das sind 74,8 % d.Th.

Die Substanz ist löslich in Chloroform, Essigester, Aceton und Dimethylformamid, mäßig in abs. Äthanol und n-Butanol und unlöslich in Wasser und Methanol. Umkristallisieren erfolgt am besten aus Essigester - Methanol (1:1). Man erhält farblose, dicke, geruchlose Blättchen, die nach zweimaligem Umkristallisieren bei 193 - 194 ° C schmelzen. Sie geben kein 2,4-Dinitrophenylhydrazon.

4,434 mg Sbst. 12,260 mg CO_2 1,841 mg H_2O

3,423 mg Sbst. 0,118 ml N_2 bei 28 °C/721 mmHg

4,431 mg Sbst. 1,139 mg SO_4

$C_{24}H_{17}NO_2S$	Ber.	C 75,16	H 4,46	N 3,66	S 8,78
(383,5)	Gef.	C 75,49	H 4,64	N 3,71	S 8,58

21. 2-Cyano-3,4-diphenyl-5-benzoylthiophen (XXI)

1 g (0,003 Mol) XX wird in einem Überschuß an Thionylchlorid 5 Stunden gerückflußt. Dann wird das überschüssige Thionylchlorid im Wasserstrahlvakuum unter Erwärmen auf dem Wasserbade entfernt. Die zurückbleibende, harzige Masse wird mit Methanol angerührt. Dabei fallen gelbliche Kristalle aus. Sie werden abgesaugt und mit eiskaltem Methanol gut gewaschen. Die

Rohausbeute beträgt 500 mg, das sind 52,5 % d.Th.

Die Verbindung ist gut löslich in Aceton, Essigester und Tetrahydrofuran, mäßig in Methanol und unlöslich in Wasser. Zum Umkristallisieren ist Methanol sehr gut geeignet. Das dreimal umkristallisierte Produkt bildet fast farblose, geruchlose Kristalle, die bei 160 - 162 ° C schmelzen. Sie geben kein 2,4-Dinitrophenylhydrazon!

4,500 mg Sbst. 12,969 mg CO_2 1 708 mg H_2O

2,482 mg Sbst. 0,097 ml N_2 bei 30 °/730 mm Hg

4,333 mg Sbst. 1,162 mg SO_4

$C_{24}H_{15}NOS$	Ber.	C 78,88	H 4,14	N 3,84	S 8,78
(365,4)	Gef.	C 78,65	H 4,24	N 4,26	S 8,95

22. 3,4-Diphenyl-5-benzoylthiophen (XXII)

7 g (0,02 Mol) feinpulverisiertes 2-Carboxy-3,4-diphenyl-5-benzoylthiophen werden mit der gleichen Menge Naturkupfer gut vermischt und in einen Kolben eingebracht, der mit einer Sublimationsbirne versehen ist. Man erhitzt nun mit fächelnder Flamme so lange, bis keine Rauchentwicklung mehr auftritt. Der Kolben wird hierauf an das Hochvakuum angeschlossen und das Decarboxylierungsprodukt sublimiert. Die Rohausbeute beträgt 4,6 g, das sind 74 % d.Th.

Die Substanz ist leicht löslich in Aceton, Tetrahydrofuran, Essigester, Chloroform und Dimethylformamid, mäßig in Äthanol und unlöslich in Wasser. Das 3,4-Dimethyl-5-benzoylthiophen läßt sich umkristallisieren aus Methanol - Essigester (1:1). Man erhält farblose, rechteckige Blättchen, die bei 156 - 158 °C schmelzen. Die Verbindung bildet kein 2,4-Dinitrophenylhydrazon.

4,687 mg Sbst. 13,985 mg CO_2 1,970 mg H_2O

4,058 mg Sbst. 1,163 mg SO_4

$C_{23}H_{16}OS$	Ber.	C 81,15	H 4,74	S 9,42
(340,4)	Gef.	C 81,44	H 4,70	S 9,57

23. 2-Carbamido-3,4-dimethyl-5-benzoylthiophen (XXIII)

3 g (0,016 Mol) Phenacylcyanomethylsulfid und 1,4 g (0,016 Mol) Diacetyl werden in 40 ml Methanol gelöst. Hierzu läßt man unter Rühren 8 ml 2n-Natriummethylatlösung zutropfen, wobei das Reaktionsgefäß auf 40 - 50 ° C erwärmt wird. Man rührt eine halbe Stunde bei dieser Temperatur und läßt dann abkühlen. Nach einer weiteren halben Stunde kühlt man auf -25 bis -30 ° ab, rührt ca. 5 Minuten bei dieser Temperatur, wobei sich eine farblose Kristallmasse abzuscheiden beginnt. Sobald die Temperatur wieder auf 0 ° angestiegen ist, saugt man den Niederschlag ab und wäscht ihn gut mit Methanol - Wasser (1:1) aus. Die Rohausbeute beträgt 2 g, das sind 48,7 % d.Th.

Der Niederschlag ist löslich in Chloroform, Essigester, Aceton und Dimethylformamid, mäßig in Methanol und unlöslich in Wasser. Als Lösungsmittel zum Umkristallisieren eignet sich am besten Methanol. Die reine Verbindung stellt farblose Kristalle dar, die bei 185 - 186,5 ° C schmelzen. XXIII bildet kein 2,4-Dinitrophenylhydrazon.

4,962 mg Sbst. 11,770 mg CO_2 2,210 mg H_2O

4,113 mg Sbst. 1,536 mg SO_4

$C_{14}H_{13}NO_2S$	Ber.	C 64,85	H 5,05	S 12,37
(259,3)	Gef.	C 64,75	H 4,98	S 12,55

24. 3,4-Dimethyl-2-benzoylthiophen (XXIV)

1 g (0,004 Mol) 3,4-Dimethyl-2-carboxy-5-benzoylthiophen wird mit 1 g Naturkupfer gemischt und in einer kleinen Destillationsapparatur mit fächelnder Flamme erhitzt. Dabei tritt unter weißer Rauchentwicklung Decarboxylierung ein. Nach ca. 5 Minuten ist diese beendet. Nun wird im Ölbad auf ca. 250 °C erwärmt und das Hochvakuum an die kleine Apparatur angelegt. Bei 2,5 mm Hg geht bei 135 °C ein gelbes, dickflüssiges Öl über. Die Ausbeute beträgt 0,5 g, das sind 60,2 % d.Th. Das Öl erstarrt beim Anreiben in einem Kältebad.

Die feste Substanz ist leicht löslich in Aceton, Tetrahydrofuran und Benzol, mäßig in Methanol und unlöslich in Wasser. Umkristallisierung erfolgt am besten aus Methanol - Wasser (4:1). Die reine Substanz bildet farblose Blättchen, die bei 54 - 55 °C schmelzen. Die Verbindung ergibt mit methanolisch, salzsaurer 2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung keinen Niederschlag.

4,943 mg Sbst. 13,030 mg CO_2 2,513 mg H_2O

3,503 mg Sbst. 1,607 mg SO_4

$C_{13}H_{12}OS$	Ber.	C 72,18	H 5,59	S 15,55
(216,3)	Gef.	C 71,94	H 5,68	S 15,32

25. Bromierungsprodukt aus 3,4-Dimethyl-2-benzoylthiophen (XXV)

Zu einer, auf 40 °C erwärmten Lösung von 7 g (0,03 Mol) 2-Benzoyl-3,4-dimethylthiophen in 60 ml Tetrachlorkohlenstoff, gibt man 7,7 g (0,04 Mol) N-Bromsuccinimid und 0,1 g Benzoylperoxyd, wobei man kräftig rührt und erhitzt. Während der ersten zehn Minuten werden nochmals 0,1 g Benzoylperoxyd zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird nun solange gerückflußt, bis das N-Bromsuccinimid am Boden verschwunden ist und als Succinimid an die Flüssigkeitsoberfläche steigt. Um das feststellen zu können, unterbricht man für geraume Zeit den Rückflußvorgang. Nach einer Stunde ist die Reaktion beendet. Man filtriert noch heiß vom

Succinimid ab und läßt abkühlen. Hierbei kristallisiert nochmals ein, in der Hauptsache aus Succinimid bestehender Festkörper, aus. Man saugt ab und destilliert aus dem Filtrat Tetrachlorkohlenstoff ab. Noch anhaftendes Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt. Das zurückbleibende gelbbraune Öl wird mit wenig Methanol angerieben. Es fällt ein schwach gelber Niederschlag an. Die Rohausbeute beträgt 7 g, das sind 73 % d.Th.

Die Substanz ist leicht löslich in Aceton, Chloroform, Essigester, Benzol und Petroläther, mäßig in Methanol und unlöslich in Wasser.

Sie besitzt einen leicht stechenden Geruch. Umkristallisierung erfolgt aus Methanol. Das reine Produkt stellt weiße Kristalle dar, die bei 80 - 82 °C schmelzen. Sie bilden kein 2,4-Dinitrophenylhydrazon.

5,409 mg Sbst. 10,410 mg CO_2 1,820 mg H_2O

9,302 mg Sbst. 7,330 mg $BaSO_4$

8,967 mg Sbst. 5,810 mg AgBr

$C_{13}H_{11}BrOS$	Ber.	C 52,89	H 3,76	Br 27,07	S 10,86
(294,2)	Gef.	C 52,50	H 3,77	Br 27,57	S 10,82

26. 2-Cyano-3,4-dihydroxy-5-benzoylthiophen (XXVI)

3 g (0,016 Mol) Phenacylcyanomethylsulfid und 3,2 g (0,016 Mol) Oxalsäure-di-n-butylester werden in 35 ml Methanol gelöst und hierzu unter Rühren 25 ml eines Gemisches aus 2n-tertiärer Kaliumbutylat- und 2n-Natriummethylatlösung oder 25 ml 2n-Natriummethylatlösung allein, zutropfen lassen, wobei man auf 50 bis 60 °C erwärmt. Die zunächst dunkelgelbe Farbe der Lösung wird nach einiger zeit rot bis dunkelrot. Nach ca. 15 Minuten kühlt man auf -30 °C ab und rührt noch eine Viertelstunde bei dieser Temperatur. Dabei fällt das Dinatriumsalz des 2-Cyano-3,4-dihydroxy-5-benzoylthiophens als kristalliner, orangeroter Niederschlag aus. Dieser wird abgesaugt und gut mit Methanol aus-

gewaschen. Die Rohausbeute beträgt 3,5 g, das sind 77 % d.Th., bezogen auf das Dinatriumsalz. Der gut getrocknete Niederschlag wird in wenig Äthanol (Methanol ist dafür nicht geeignet, da es zu gute Lösungseigenschaften besitzt) in einem Reagenzglas suspendiert und mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Man rührt nun mit einem Glasstab, bis der orangerote Niederschlag verschwunden ist und ein gelber Brei sich gebildet hat. Diesen saugt man ab und wiederholt den gleichen Behandlungsvorgang nochmals. Der erneut abgesaugte, ockergelbe Niederschlag, Rohausbeute 1,75 g, das sind 59 % d.Th., bezogen auf 2-Cyano-3,4-dihydroxy-5-benzoylthiophen, wird in Methanol - Wasser (1:1) in der Hitze gelöst, filtriert und auskristallisieren lassen. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Methanol - Wasser (1 1/2 : 1) erhält man verfilzende, hellgelbe Nädelchen, die sich bei 158°C braun färben und bei 170 bis 171 °C unter zersetzung schmelzen.

Die Substanz ist in Methanol, Aceton, Essigester und Dimethylformamid leicht löslich, in Alkohol-Wasser-Gemischen mäßig und in Wasser unlöslich. Die methanolische Lösung ergibt eine ganz intensiv dunkelgrüne Eisen-III-chloridreaktion. Das Produkt gibt kein 2,4-Dinitrophenylhydrazon.

4,053 mg Sbst. 8,768 mg CO_2 1,084 mg H_2O
4,060 mg Sbst. 1,571 mg SO_4

$C_{12}H_7NO_3S$	Ber.	C 58,75	H 2,88	S 13,07
(245,3)	Gef.	C 59,04	H 2,99	S 12,92

27. 2-Cyano-3,4-dimethoxy-5-benzoylthiophen (XXVII)

2 g (0,008 Mol) von XXVI werden in 20 ml Äther gelöst und mit 60 ml (0,02 Mol) ätherischer Diazomethanlösung unter Umschütteln versetzt. Man läßt das Reaktionsgemisch 3 Tage stehen, destilliert die Hauptmenge des Äthers ab, gießt die restliche Lösung in eine Kristallisationsschale und läßt den Äther verdunsten. Es bleibt eine braune Kristallmasse zurück. Die Rohaus-

beute beträgt 1 g, das sind 44,8 % d.Th. Die braunen Kristalle werden viermal aus Methanol - Wasser (3:1) umkristallisiert. Das so gereinigte Produkt stellt farblose Nadeln dar, die bei 74,5-75,5 °C schmelzen.

Die Substanz ergibt keine Eisen-III-chloridreaktion mehr und bildet auch kein 2,4-Dinitrophenylhydrazon. Sie ist in Aceton, Tetrahydrofuran, Benzol und Chloroform leicht löslich, in Methanol mäßig, und in Wasser unlöslich.

4,418 mg Sbst. 9,92 mg CO_2 1,590 mg H_2O

3,332 mg Sbst. 0,160 ml N_2 bei 27 °/718 mm Hg

3,890 mg Sbst. 1,389 mg SO_4

$C_{14}H_{11}NO_3S$	Ber.	C 61,52	H 4,06	N 5,12	S 11,74
(273,3)	Gef.	C 61,27	H 4,03	N 5,16	S 11,92

28. 2-Cyano-3,4-diacetyl-5-benzoylthiophen (XXVIII)

1 g (0,004 Mol) von XXVI wird in ca. 10 ml Acetanhydrid und 5 Tropfen konz. Schwefelsäure suspendiert und dann eine halbe Stunde auf dem Wasserbade zum schwachen Sieden erhitzt. Dabei geht die Verbindung in Lösung. Das Reaktionsgemisch wird auf Eiswasser gegossen, wobei sich ein dunkles Öl ausscheidet, das nach einiger Zeit erstarrt. Diese dunkelbraune bis schwarze Substanz saugt man ab, die Rohausbeute beträgt 0,8 g, das sind 59,7 % d.Th.

Die Rohsubstanz ist gut löslich in Eisessig, Methanol, Benzo, Tetrahydrofuran und Aceton, unlöslich in Wasser. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Eisessig - Wasser - Methanol (1:1:1) erhält man bräunliche, glänzende Blättchen, die bei 102,5-104,5 ° C schmelzen. Durch zu hohe Temperatur und durch zu viel Wasser werden sie beim Umkristallisieren zersetzt. Sie ergeben auch kein 2,4-Dinitrophenylhydrazon.

4,446 mg Sbst. 9,525 mg CO_2 1,180mg H_2O
4,051 mg Sbst. 1,222 mg SO_4

$C_{16}H_{11}NO_5S$ (329,3) Ber. C 58,36 H 3,37 S 9,74
Gef. C 58,45 H 2,97 S 10,07

29. Phenacyl-acetonylsulfid (XXIX)

Zu 15,2 g (0,1 Mol) Phenacylmercaptan und 10 g Pyridin werden unter kräftigem Rühren 9,25 g (0,1 Mol) Monochloraceton eintropfen lassen. Die zuerst hellgelbe Farbe schlägt dabei nach braun um, wobei kräftige Erwärmung auftritt. Man kühlt bis die starke Wärmeentwicklung abgeklungen ist. Schon nach ca. 10 Minuten beginnen sich farblose Kristalle abzuscheiden. Es wird nun ca. eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Daraufhin kühlt man mit Aceton - Trockeneis und gibt unter Rühren 50 ml abs. Äther zu. Das beim Abkühlen dickflüssig gewordene Öl erstarrt zu einer gelblichen Kristallmasse. Man saugt ab und wäscht den Niederschlag unter Aufschlemmen mit warmem und kaltem Wasser gut aus. Dabei wird das gebildete Pyridinhydrochlorid herausgelöst. Es bleibt ein ockerfarbener Niederschlag zurück. Die Rohausbeute beträgt 14 g, das sind 67,2 % d.Th.

Die Substanz ist leicht löslich in Methanol, Aceton, Benzol und Essigester, unlöslich in Wasser. Umkristallisieren erfolgt am besten aus Methanol - Wasser (1:1). Das dreimal umkristallisierte Produkt liefert fast farblose, geruchlose Kristalle, die bei 51 - 52 ° schmelzen.

4,014 mg Sbst. 9,307 mg CO_2 2,072 mg H_2O
4,281 mg Sbst. 1,993 mg SO_4

$C_{11}H_{12}O_2S$ (208,3) Ber. C 63,42 H 5,81 S 15,40
Gef. C 63,28 H 5,77 S 15,54

30. 2,4-Dinitrophenylhydrazon von XXIX (XXX)

500 mg (0,0024 Mol) XXIX werden in Methanol gelöst und mit einem Überschuß an methanolisch, salzsaurer 2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung versetzt. Dann erwärmt man. Dabei bildet sich ein rotes Öl. Man läßt abkühlen, gießt die überstehende Lösung ab und reibt das rote Öl mit Essigester an. Es bildet sich ein gelber Niederschlag. Man erhitzt bis der größte Teil in Lösung gegangen ist, läßt abkühlen und saugt dann den ausgefallenen Niederschlag ab. Dieser wird in Dioxan unter Erwärmen gelöst und hierauf mit ein paar Tropfen Wasser zur Kristallisation gebracht. Rohausbeute: 250 mg, das sind 18,4 % d.Th.

Nach zweimaligem Umkristallisieren erhält man so gelbe, verfilzende Nadeln, die bei 209 - 210 ° schmelzen.

3,009 mg Sbst. 0,542 ml N_2 bei 29 °/733 mm Hg

$C_{23}H_{20}N_8O_8S$	Ber.	N 19,71
(568,5)	Gef.	N 19,64

31. Carbomethoxymethylmercapto -acetaldehyddiäthylacetal (XXXI)

Zu 19,7 g (0,1 Mol) -Bromacetaldehyddiäthylacetal in 50 ml Methanol werden 10,6 g (0,1 Mol) Thioglykolsäuremethylester, der durch eine Lösung von 2,3 g Na/50 ml Methanol in das Natriumsalz überführt wird, unter Rühren langsam zutropfen lassen. Dabei scheidet sich Natriumbromid ab. Man rückflußt nach dem Eintropfvorgang ca. 3 Stunden auf dem Wasserbade und läßt denn abkühlen. Darauf versetzt man mit 50 ml Methylenchlorid, gießt das Gemisch in einen Scheidetrichter, schüttelt kräftig durch und wäscht dann dreimal mit je 50 ml Wasser das gebildete Natriumbromid heraus. Die organische Phase wird abgetrennt und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Dann destilliert

man Methylenchlorid und Methanol ab und fraktioniert das zurückbleibende, gelbe Öl im Hochvakuum. Die Rohausbeute beträgt 12 g, das sind 54 % d.Th.

Der Siedepunkt des zweimal destillierten Produktes beträgt konstant 90 - 92 ° bei 0,1 mm Hg. Man erhält ein farbloses, geruchloses Öl.

5,060 mg Sbst. 8,915 mg CO_2 3,570 mg H_2O
4,212 mg Sbst. 1,819 mg SO_4

$C_9H_{18}O_4S$	Ber.	C 48,62	H 8,16	S 14,42
(222,3)	Gef.	C 48,08	H 7,90	S 14,42

32. 2,4-Dinitrophenylhydrazon von XXXI (XXXII)

1 g (0,004 Mol) von XXXI wird mit 2 ml verd. Salzsäure versetzt und ca. 10 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt. Dann gibt man einen Überschuß an salzsaurer, methanolischer 2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung dazu und erwärmt am kochenden Wasserbade. Dabei bildet sich ein tiefrotes Öl. Man läßt abkühlen, gießt die überstehende Flüssigkeit ab und löst das zurückbleibende Öl in heißem Methanol, filtriert und sammelt den beim Abkühlen auskristallisierenden Niederschlag. Die Rohausbeute beträgt: 600 mg, das sind 40,8 % d.Th.

Durch zweimaliges Umkristallisieren aus Methanol erhält man rotbraune Prismen, die bei 116 - 117° C schmelzen.

2,967 mg Sbst. 0,471 ml N_2 bei 29 ° / 730 mm Hg

$C_{11}H_{12}N_4O_6S$	Ber.	N 17,07
(328,3)	Gef.	N 17,24

Literaturverzeichnis

1) O. Hinsberg Ber. dtsch. chem. Ges. 43, 901 (1910)
Ber. dtsch. chem. Ges. 45, 2413(1912)

2) H. Fießelmann, E. Rose Dissertation Erlangen 1960

3) H. Fießelmann, S. Kroll Dissertation Erlangen 1961

4) H. Fießelmann, H. Schädler Dissert. Erlangen 1960

5) L.F. Fieser, M.M. Pechet Chemical Abstracts 41, 2032a (1947)

6) G.P. Scott J.Am. chem. Soc. 75, 6332 (1953)

7) K. Dimroth u. Mitarb. Ber. dtsch. chem Ges. 89, 2602-2616 (1956)

8) E. Hückel Z. Elektrochem. angew. physik.Chem. 43, 752 (1937)

9) N.v.Zweigbergk Ber. dtsch. chem. Ges. 45,3337 (1912)

10) R.P. Linstead, E.F. Bradbroock J. chem. Soc. (1936), 1739-1748

11) H. Mohler Das Absorptionsspektrum der chem. Bindung

12) F. Thoma, Dissertation Erlangen 1957

13)O.D. Shreve, M.R. Heether, H.B. Knight, D. Swern Anal. Chem. 22, 1948 (1950)

14) L.J. Bellamy Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution

15) Ch. S. Stokes, V. Grosse, E.A. Nodiff J. Am. chem. Soc. 74, 1974, 4005 (1952)

16) F. Arndt, K. Eistert Ber. dtsch. chem. Ges. 74,423 (1940)

17) J. Thiele, J. Schneider Liebigs Ann. Chem. 369,287 (1909)

18) J. Thiele, E. Weitz Liebigs Ann. Chem. 377, 1 (1910)

19) R. Rippel Diplomarbeit Erlangen 1961

20) H. D. Hartough "Thiophene and its Derivates", New Jork 1952
Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 20, 860 (1948)

21) E.H. Winkelmann Dissertation Mainz 1957

22) J. Thiele, O. Günther Liebigs Ann. Chem. 347,107 (1906)

23) E. Clar, Fr. John, B. Howran Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 944 (1929)

24) F.R. Jensen Journal of org. Chem. 25, 269 (1960)

Lebenslauf

Am 29. April 1935 wurde ich als Sohn des Postsekretäres Wilhelm Wolkenstörfer und seiner Ehefrau Betty Wolkenstörfer, geb. Hertlein, in Nürnberg geboren.

Hier besuchte ich von 1941 bis 1946 die Volksschule und trat im September 1946 in die Dürer-Oberrealschule in Nürnberg ein. Im Juli 1954 wurde ich mit dem Reifezeugnis entlassen.

Im November des gleichen Jahres schrieb ich mich als Student der mathematischen Fachrichtung an der Friedrich-Alexander-Universität in Erlangen ein. Im 2. Semester wechselte ich auf die Fachrichtung Chemie über.

Im 6. Fachsemester legte ich am 15. Januar 1958 die Diplom - chemiker-Vorprüfung ab und bestand im 10. Semester am 17. Dezember 1959 die Diplomchemiker-Hauptprüfung. Im Anschluß daran fertigte ich bei Herrn Priv. Doz. Dr. H. Schildknecht meine Diplomarbeit an. Am 27. April 1961 erhielt ich das Diplomzeugnis.

Meine Doktorarbeit führte ich bei Herrn Prof. Dr. H. Fießelmann durch und konnte damit im Juli 1962 abschließen.

Hergestellt auf ROTAPRINT